



Altération diagénétique et post-diagénétique (thermicité, oxydation) des charbons carbonifères du Massif Central français (Saint-Etienne, Graissessac et autres lieux)

Yoann Copard

► To cite this version:

Yoann Copard. Altération diagénétique et post-diagénétique (thermicité, oxydation) des charbons carbonifères du Massif Central français (Saint-Etienne, Graissessac et autres lieux). Géologie appliquée. Université d'Orléans, 2002. Français. NNT : . tel-00001902

HAL Id: tel-00001902

<https://theses.hal.science/tel-00001902>

Submitted on 6 Nov 2002

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THESE
PRESENTEE
A L'UNIVERSITE D'ORLEANS
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS

Discipline : Sciences de l'Univers
Spécialité : Pétrologie et Géochimie de la Matière Organique

PAR

Yoann COPARD

**Altération diagénétique et post-diagénétique (thermicité,
oxydation) des charbons carbonifères du Massif Central
français (Saint-Etienne, Graissessac et autres lieux)**

soutenue publiquement le 22 février 2002

Membres du jury :

M. P. LANDAIS	Directeur scientifique, ANDRA	Président
M. J.R. DISNAR	Directeur de Recherche, CNRS Orléans	Directeur de Thèse
Mme I. SUAREZ-RUIZ	Cientifico titular, CSIC, Oviedo	Rapporteur
M. F. BAUDIN	Professeur, U.P.M.C., Paris VI	Rapporteur
M. J.F. BECQ-GIRAUDON	Ingénieur BRGM, Orléans	Examineur
M. C. PAILLARD	Professeur, Université d'Orléans	Examineur

une petite histoire

J'ai reçu un coup de fil d'un collègue à propos d'un étudiant. Il estimait qu'il devait lui donner un zéro à une question de physique, alors que l'étudiant réclamait un 20. Le professeur et l'étudiant se mirent d'accord pour choisir un arbitre impartial et je fus choisi. Je lus la question de l'examen : "Montrez comment il est possible de déterminer la hauteur d'un building à l'aide d'un baromètre."

L'étudiant avait répondu : "On prend le baromètre en haut du building, on lui attache une corde, on le fait glisser jusqu'au sol, ensuite on le remonte et on calcule la longueur de la corde. La longueur de la corde donne la hauteur du building."

L'étudiant avait raison vu qu'il avait répondu juste et complètement à la question. D'un autre côté, je ne pouvais pas lui mettre ses points : dans ce cas, il aurait reçu son grade de physique alors qu'il ne m'avait pas montré de connaissances en physique.

J'ai proposé de donner une autre chance à l'étudiant en lui donnant six minutes pour répondre à la question avec l'avertissement que pour la réponse il devait utiliser ses connaissances en physique. Après cinq minutes, il n'avait encore rien écrit. Je lui ai demandé s'il voulait abandonner mais il répondit qu'il avait beaucoup de réponses pour ce problème et qu'il cherchait la meilleure d'entre elles. Je me suis excusé de l'avoir interrompu et lui ai demandé de continuer.

Dans la minute qui suivit, il se hâta pour me répondre : " On place le baromètre à la hauteur du toit. On le laisse tomber en calculant son temps de chute avec un chronomètre. Ensuite en utilisant la formule : $x=gt^2/2$, on trouve la hauteur du building. "

A ce moment, j'ai demandé à mon collègue s'il voulait abandonner. Il me répondit par l'affirmative et donna presque 20 à l'étudiant. En quittant son bureau, j'ai rappelé l'étudiant car il avait dit qu'il avait plusieurs solutions à ce problème.

" Hé bien, dit-il, il y a plusieurs façon de calculer la hauteur d'un building avec un baromètre. Par exemple, on le place dehors lorsqu'il y a du soleil. On calcule la hauteur du baromètre, la longueur de son ombre et la longueur de l'ombre du building. Ensuite, avec un simple calcul de proportion, on trouve la hauteur du building. " Bien, lui répondis-je, et les autres.

" Il y a une méthode assez basique que vous allez apprécier. On monte les étages avec un baromètre et en même temps on marque la longueur du baromètre sur le mur. En comptant le nombre de trait, on a la hauteur du building en longueur de baromètre. C'est une méthode très directe. Bien sûr, si vous voulez une méthode plus sophistiquée, vous pouvez prendre le baromètre à une corde, le faire balancer comme un pendule et déterminer la valeur de g au niveau de la rue et au niveau de toit. A partir de la différence de g la hauteur de building peut être calculée.

De la même façon, on l'attache à une grande corde et en étant sur le toit, on le laisse descendre jusqu'à peu près le niveau de la rue. On le fait balancer comme un pendule et on calcule la hauteur du building à partir de la période de précession. "

Finalement, il conclut : " Il y a encore d'autres façons de résoudre ce problème. Probablement la meilleure est d'aller au sous-sol, frapper à la porte du concierge et lui dire : " J'ai pour vous un superbe baromètre si vous me dites quelle est la hauteur du building. " J'ai ensuite demandé à l'étudiant s'il connaissait la réponse que j'attendais. Il a admis que oui mais qu'il en avait marre du collège et des professeurs qui essayaient de lui apprendre comment il devait penser.

Pour l'anecdote, l'étudiant en question était Niels Bohr et l'arbitre Lord Rutherford - nous sommes vers 1900 ...

QUELQUES REMERCIEMENTS

D'abord je tiens à remercier chaleureusement Mr. Jean-Robert DISNAR de m'avoir non seulement suivi pendant près de 4 années (si l'on tient compte de l'avant-thèse), de m'avoir encouragé et surtout encadré tout au long de ce travail...je lui dois beaucoup....

Pour l'honneur qu'ils me font de participer au jury de ce travail, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à :

- Isabel SUAREZ-RUIZ et François BAUDIN, qui ont bien voulu accepter de juger ce mémoire,
- Patrick LANDAIS, Claude PAILLARD et Jean-François BECA-GIRAUDON d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Plus particulièrement, je tiens à remercier Jean-François BECA-GIRAUDON de m'avoir appris à me familiariser avec les faciès continentaux et surtout de m'avoir apporté ses connaissances concernant les affleurements, si peu fréquents dans le Massif Central... ..

Ce travail abordant un certain nombre de techniques et méthodes d'études, je tiens à remercier chaleureusement l'ensemble des personnes qui ont contribué, à différentes échelles, aux résultats acquis au cours de ces années :

Mme Hatton (préparation des échantillons), M. Janiec (préparation des lames), M. Keravis (Rock-Eval 6), Mme Laggoun-Défarge et M. Boussafir (optique), M. Muller (DRX), Mme Ramboz & MM Volfinger & Rouer (PIXE), M. Bény & Gaillard (FTIR), M. Guillet (extraction alcaline), M Bailly (identification minéraux), M. Vogt (Marienau, aspects industriels), le C.P.B. de Nancy (analyses élémentaires), M. Jacquemin (hébergements à Saint-Etienne).

Pour les discussions qui se sont avérées souvent fructueuses : Mme Laggoun-Défarge & Ramboz, MM Trichet, Guillet, Albéric & Boussafir.

PLUS SPECIALEMENT:

D'abord merci à tous les membres du labo MO de m'avoir supporté pendant ces années, je commencerai par celui qui est le plus proche : Patrick et ses nombreux jurons - Bernard (Monsieur, il faut savoir finir une thèse...!...) - "Tantine"-Fatima et son combat ultime (désespéré ?) pour l'art et l'essai - Simo-Bougiliz (combien de tickets de Ru tu nous as escroqué réellement ??....) - Manu le petit dernier, un peu Rock'n Roll tout ça...!!- la rayonnante Marielle, et le mot n'est pas de trop - la reine des potins : Chantal - Nathalie pour son sourire permanent et sa joie de vivre - Nathalie bis, la p'ite dernière qui a bien voulu s'occuper de l'impression finale de ce mémoire - Ary et sa bonne humeur - Titi - Olivier pour les chants vibrant dans le couloir- D. K corporation, (alors Didier, ça germe ???...!...) - M. Trichet et ses nombreuses impressions. Je remercierai également certains autres membres de l'ISTO (je ne sais plus lesquels), les sportifs du CRSCM..... Notre regrettée "Maman", qui nous a quitté depuis qu'elle siège au CRSCM...Et enfin, pour terminer : "Papa" et ses nombreuses imitations allant du Mexicain au Belge, une, fois, en passant par Louis Defunès (un jour viendra où vous ne serez plus maudit....!!!!).

Enfin ces lignes qui vont suivre sont dédiées aux camarades / collègues et al... En un peu plus de trois ans passés au laboratoire, j'ai pu voir "défiler" un certain nombre de "trombines". D'abord les plus anciens, ceux qui ont favorisé mon intégration dans le labo : le grand Marabout du Niger, ex

collègue de bureau, à qui j'ai fait plusieurs fois tourner la tête - Le Père (d')ussel - Sosso (la cascadeuse) - Dr. Buillit & Mr. Menez, dont les ressemblances gestuelles et la similitude de l'approche du beau sexe avec l'acteur de série B, sont indiscutablement frappantes, également appelé poussin, quano (pour les cheveux), androgyne (le torse Nicolas, rappelles toi du torse....) - Sylvie - Puis "Michel le Syrien", le Dr. Mullmoder, d'origine extra-terrestre vraisemblable (Kffféé....., 'graffeuse,!????!).

Puis les nouveaux sont arrivés, d'abord l'inoubliable JéremJac (et sa petite famille), appelé également le p'tit monstre, qui a débarqué dans le bureau, l'homme aux blagues faciles et aux jeux de mots qui ressemblent, à s'y méprendre, à ceux de notre chef spirituel, les courses poursuites dans le couloir, les batailles de déo, le taxeur (je sais, je sais, tu m'en rends souvent !). - L'Allié Tropical dont les liens sont sans failles : Pierrot dit Bangala, l'homme fort du régime bananier, l'incontournable futur président du Congo-Brazza, et Marchandino, l'homme aux mots qui pèsent lourds et aux réflexes banlieusards avérés, avec ses nombreuses solutions locales comme finales, courage parent, courage, tu les auras un jour...qui sait.....!!....

Enfin mention spéciale aux "Marcel" : RV, que je qualifierai de fidèle parmi les fidèles, l'homme de l'Indien, le noctambule de la religieuse, l'anti-consensuel, l'ami liquide - Fabrizio, le pète-escaladeur (amen..!!), rugbyman parfois, devant l'écran souvent - Rémi, le cinéphile, spécialiste de Michel Audiard - Caro et ses diverses transmutations lors de l'adsorption d'alcool...vraiment étonnant (hic..!!) - Gianluca Halliday del Bourgogne. Et enfin l'incontournable rosbif buveur de bière : Andrew James Mort (rappelles-toi de ton site : <http://opbs.okstate.edu/~mort/homepage.html>, appelé aussi Andy ou Rollerandy, et ses nombreuses femmes (Gwen, Sarah, Nela, l'hypocondriaque, "les scandinaviens"), l'homme le plus "speed" que je n'ai jamais connu (Ah !! ces petits déjeuners : bacon-œufs-pomme de terre-ketchup-gruyère-café-céréales-laits-kiwi avant d'aller au labo...), ses plongeurs dans la Seine ...précédés de l'incontournable "Bombardier", l'ascension du toit d'Orléans...., merci aussi à Christian, le newdanish et exlondonien d'avoir accepté mes absences lorsque tu étais de visite à Paris.

Tassin remercie le Chef et Pithiviers... (no comment, ...hein Chef..???)

Les (ex, pour certains) camarades du Monde d'En Haut, Alain, Xav (The Webmaster), Jérôme, Seb-Nomade (le neocalifornien), Karine, Seb, Signor "R"osé Ramirez et Cie. D'illustres inconnus, nouvelles têtes aux regards parfois hagards comme notre fameux Feu-de-Brousse.

Le moment est venu de saluer d'autres personnes qui sont passés par ici ou ex-compères du DEA 3GS, comme : Thierry et sa Mylène (n'est ce pas Jéré..!!), Anne, Martial, Pierre, Tom, Alexis, Sophie, David (t'es en quelle année toi déjà ?), les Nancéennes : Steph, Lübna....Mme Bellepaire de Loches.....

Enfin Il ne me reste plus qu'à citer mes vieux ami(e)s : Cos, Bib, Greg, Zan , Motte, Lily, Joe, Zivko, Roussi, Annie, Billy et leurs enfants qui ont su également accepter mes absences ...

A ma petite famille et notamment mes Grands Parents, Cédric et mes Parents auxquels je dédie ce mémoire, sans eux j'en aurai pu arriver jusqu'à...

Et puis à Toi, qui a tout supporté depuis 2 ans maintenant, sans ta présence, sans ta fidélité, peut-être que ce mémoire n'aurait jamais abouti..!

SOMMAIRE

Introduction

6

CHAPITRE I : Géologie générale des bassins

<i>I.1. Localisation et présentation des différents bassins.....</i>	10
I.1.1. Graissessac	10
I.1.2 Saint-Etienne	15
I.1.3 Alès	21
<i>I.2 Echantillonnage.....</i>	25
I.2.1 Affleurements	25
I.2.2 Aspect macroscopique	25

CHAPITRE II : Marques d'altération thermique et oxydative de la MO

<i>II.1 Généralités sur la Matière Organique.....</i>	28
II.1.1 La notion du rang	28
II.1.2 Les modèles d'évolution thermique de la MO	31
II.1.3. Les éléments traces dans les charbons	39
<i>II.2 Processus d'altération des charbons.....</i>	44
II.2.1, Effets de l'oxydation sur les paramètres organiques et sur la pétrographie	44
II.2.2 Mécanismes mis en jeux par l'oxydation	50
II.2.3 Altération thermique -hydrothermalisme et volcanisme	60

CHAPITRE III : Méthodes d'études

<i>III.1 Microscopie optique.....</i>	64
III.1.1 Pouvoir réflecteur de la vitrinite	64
III.1.2 Analyse macérale	64
<i>III.2 Méthodes industrielles.....</i>	65
III.2.1 Indice des matières volatiles ("sur sec et sans cendres"; Norme M. 03-004 – 1974). ...	65
III.2.2 Taux de cendres (Norme M. 03-003 – 1962).....	65

III.2.3 Humidité totale (Norme M. 03-002 – 1973).....	65
III.3 Méthodes géochimiques.....	65
III.3.1 Pyrolyse Rock-Eval 6®	66
III.3.2 Analyse Élémentaire	67
III.4 Méthodes spectroscopiques.....	67
III.4.1 Micro-InfraRouge à Transformée de Fourier (micro-IRTF)	67
III.4.2 DRX	68
III.4.3 Couplage Pyrolyse offline - Chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse (CPG-MS).....	69
III.4.4 La Méthode P.I.X.E. (Particle Induced X-ray Emission) – P.I.G.E. (Particle Induced Gamma-ray Emission)	71
III.5 Protocoles expérimentaux	72
III.5.1 Extraction alcaline	72
III.5.2 Oxydation artificielle	72
III.5.3 Déconvolution des pics S ₂ de la pyrolyse RE6	73

<p align="center">CHAPITRE IV : Thermicité, houillification et manifestations hydrothermales des bassins carbonifères du Massif Central français</p>

IV.1 Revue Bibliographique.....	75
IV.1.1 Thermicité des bassins carbonifères du MCF	75
IV.1.2 Conditions de la maturation des charbons du MCF.....	77
IV.1.3 Hydrothermalisme et volcanisme	78
IV.2. Thermicité des bassins et diagenèse thermique	81
IV.2.1 Hyperthermicité et houillification des bassins étudiés	81
IV.2.2 Détermination des PTME	88
IV.3 Etude de l'enregistrement de l'hydrothermalisme	94
IV.3.1 Préambule : occurrence d'évènements hydrothermaux	94
IV.3.2 Un exemple de l'utilisation de la MO comme outil pour l'analyse d'évènements hydrothermaux (Copard et al., sous presse) :.....	96
IV.4 L'absence de témoins minéraux de l'hydrothermalisme.....	110
IV.4.1 Critères minéralogiques	110
IV.4.2 Analyse PIXE-PIGE des éléments traces	113
IV.4.3 Hydrothermalisme ou altération supergène ?	119
IV.5 Conclusions partielles.....	120

CHAPITRE V : Altération des charbon du MCF

<i>V.1 Evidence d'un processus thermique et oxydatif ?</i>	127
V.1.1 Comportements des différents paramètres géochimiques et optiques.....	127
V.1.2 Evolution de la MO lors d'une altération thermique stricte	142
V.1.3 Réalité de l'évènement hydrothermal.....	145
<i>V.2 Vers une altération strictement oxydative.....</i>	146
V.2.1 Structure des charbons	146
V.2.2. Modifications apportées par l'altération sur les groupes fonctionnels	148
V.2.3 Discussion	160
<i>V.3 Conclusions partielles.....</i>	166

CHAPITRE VI : Le Tmax, un paramètre d'oxydation des charbons matures ?

VI.1 Oxydation artificielle	171
VI.2 Oxydation naturelle	180
VI.3 Conclusions partielles.....	189

CHAPITRE VII : Origine de l'élévation du Tmax lors d'une oxydation de faible température

<i>VII.1 Décomposition des pics S₂ de la pyrolyse RE6</i>	192
VII.1.1 Pyrogrammes des échantillons d'Alès	192
VII.1.2 Pyrogrammes des échantillons très matures.....	195
VII.1.3 Pyrogrammes des échantillons d'Argentat et du Détroit de Rodez.....	198
VII.1.4 Discussion partielle	203
<i>VII.2 Pyrolyse offline</i>	206
VII.2.1 Rendements.....	207
VII.2.2 Analyses des chromatogrammes.....	210
VII.2.3 Discussion partielle	216
<i>VII.3 Conclusions partielles.....</i>	219

CHAPITRE VIII : Synthèse des mécanismes de l'oxydation – proposition d'un schéma réactionnel

<i>Conclusions Générales</i>	227
<i>Références</i>	232

INTRODUCTION

Contrairement à la matière minérale qui a une composition chimique relativement simple et répétitive, celle de la matière organique (MO) sédimentaire se caractérise par une extrême complexité. Celle-ci résulte d'abord de l'aptitude unique qu'a le carbone de former une infinité de structures moléculaires et ensuite par la contribution de quelques hétéroatomes (O, N et S) qui introduisent une diversité fonctionnelle dans les enchaînements carbonés. Ainsi, la complexité de la MO sédimentaire résulte primordialement de la très grande variété des molécules constitutives du Vivant dont elle est issue. A la diversité de ces entités constitutives qui est directement liée aux sources biologiques (végétaux supérieurs, algues...), s'ajoutent ensuite toutes celles qu'apportent des processus dégradatifs variés qui affectent le matériel primaire, lorsqu'il entre dans le cycle sédimentaire. Au total, et sans chercher à se livrer à un inventaire exhaustif, l'ensemble des facteurs suivants contribuent directement ou indirectement à la diversité de la MO sédimentaire : les producteurs primaires, les acteurs de la chaîne trophique – sans oublier les micro-organismes! -, le climat, le paléoenvironnement de dépôt, les conditions régnant dans le milieu dans lequel s'effectue la diagenèse précoce. Ensuite, interviennent d'autres transformations durant l'histoire diagénétique thermique que subit la MO durant l'enfouissement sédimentaire. Durant cette phase, le comportement de la MO diffère de celui des minéraux. En effet, durant la diagenèse, les minéraux qui apparaissent stables dans de larges domaines de conditions de température et de pression, demeurent toutefois sous le contrôle de réactions qui peuvent être réversibles, selon des lois thermodynamiques. Il n'en est pas de même pour la matière organique sédimentaire et notamment pour sa forme qui nous intéresse plus particulièrement : les charbons. En effet, tout au long du processus diagénétique dont l'étape ultime est la graphitisation, ces matériaux accusent d'une série de réactions chimiques qui ont la propriété d'être irréversibles mais surtout qui, en fonction d'une composition chimique donnée, à un stade donné, ne se développent finalement que dans une gamme de température assez restreinte. Ces propriétés spécifiques confèrent ainsi aux charbons la capacité d'enregistrer finement l'histoire thermique des bassins sédimentaires que régissent primordialement la température et secondairement le temps. Les diverses transformations qu'ils subissent ainsi, se traduisent par des changements d'apparence plus ou moins graduels de leurs propriétés qui s'expriment pratiquement par la notion de rang. A l'inverse, un rang donné est donc symptomatique d'une histoire thermique donnée. A cette capacité qu'ont les charbons – et plus généralement la MO sédimentaire – d'enregistrer une telle histoire, s'ajoute leur sensibilité à d'autres facteurs tels les agents oxydants que véhiculent fréquemment des fluides dans des environnements sédimentaires de surface et de sub-surface.

Ces propriétés qu'ont les charbons d'enregistrer divers processus essentiels leur ont valu d'être l'objet des nombreux travaux dans le cadre d'études spécifiques, d'objets géologiques beaucoup plus importants, comme par exemple, la détermination de l'histoire thermique des bassins sédimentaires. C'est sur la foi de ces spécificités, que le présent travail a vu le jour, sous les auspices du programme GéoFrance 3D, dans le cadre du projet "Cartographie et Métallogénie du Massif Central" piloté par le BRGM.

Plus précisément l'objectif initial du projet était alors d'apprécier les conditions thermiques ayant prévalu, à la fin du Paléozoïque, dans certains bassins carbonifères du Massif Central français (MCF). Il s'agissait également de rechercher, par l'étude de charbons, des enregistrements locaux de processus notamment thermiques, liés à des circulations hydrothermales pouvant être imputées à l'événement minéralisateur à Au-As, alors dénommé "Or 300(Ma)". *In fine*, si la thermicité des bassins a effectivement pu être précisée, les marques d'altération portées par certains charbons matures, imputables de prime abord aux circulations de fluides incriminées, sont ensuite apparues d'origine problématique. Nos interrogations, suscitées par diverses remarques et observations étaient aggravées par une absence de références bibliographiques sur l'altération de charbons de même rang. De nouvelles hypothèses nous ont alors amené à réviser notre approche. Celle-ci s'est d'abord réorientée vers la recherche de l'origine même des marques d'altération observées, puis sur les conditions dans lesquelles elles se sont produites. Ensuite, nous nous sommes attachés à préciser les effets du processus d'altération considéré sur la chimie et la structure des charbons. Enfin, nous avons tenté d'intégrer nos diverses observations dans un schéma réactionnel susceptible de rendre compte de l'évolution des paramètres analysés.

Ainsi, ce mémoire se compose de 8 chapitres :

Le chapitre I constitue une revue bibliographique sur la géologie générale des différents bassins examinés.

Le chapitre II se propose de rappeler quelques notions générales sur la MO et notamment sur les marques d'altération qu'elle est susceptible d'enregistrer.

Le troisième porte sur les différentes méthodes mises en œuvre dans ce mémoire.

Le quatrième chapitre est consacré à la thermicité des bassins, les conditions de la maturation des charbons examinés et les manifestations hydrothermales qui ont affecté le MCF, depuis le Carbonifère.

Le cinquième volet de ce mémoire porte sur l'étude des marques d'altération portées par les charbons examinés.

Le chapitre VI concerne des résultats qui remettent en cause l'appréciation du degré de maturité des charbons altérés par le paramètre de rang qu'est normalement le T_{max} .

Le chapitre VII a pour objectif d'apporter des informations sur les mécanismes responsables de l'évolution du T_{max} consécutive à une altération oxydative.

Enfin le chapitre VIII est consacré à la conception d'un schéma réactionnel susceptible de rendre compte de l'ensemble des transformations subies par les charbons durant leur altération.

GEOLOGIE GENERALE DES BASSINS

Ce chapitre consiste en une brève présentation sédimentologique et tectonique des différents bassins dans lesquels nous avons prélevé des charbons à l'affleurement. Des monographies et/ou autres travaux sont également référencés par bassin afin que le lecteur puisse, s'il le désire, obtenir de plus amples informations concernant ces aspects. Nous avons, lorsque cela a été possible, désigné les couches de charbons, dans lesquelles les échantillons ont été prélevés, selon la classification des couches principales de charbon donnée par les Houillères.

Enfin un volet concernant l'échantillonnage est également développé dans lequel l'accent est mis sur les difficultés rencontrées, notamment sur la conservation des affleurements, ainsi que sur l'aspect macroscopique des charbons lors du prélèvement.

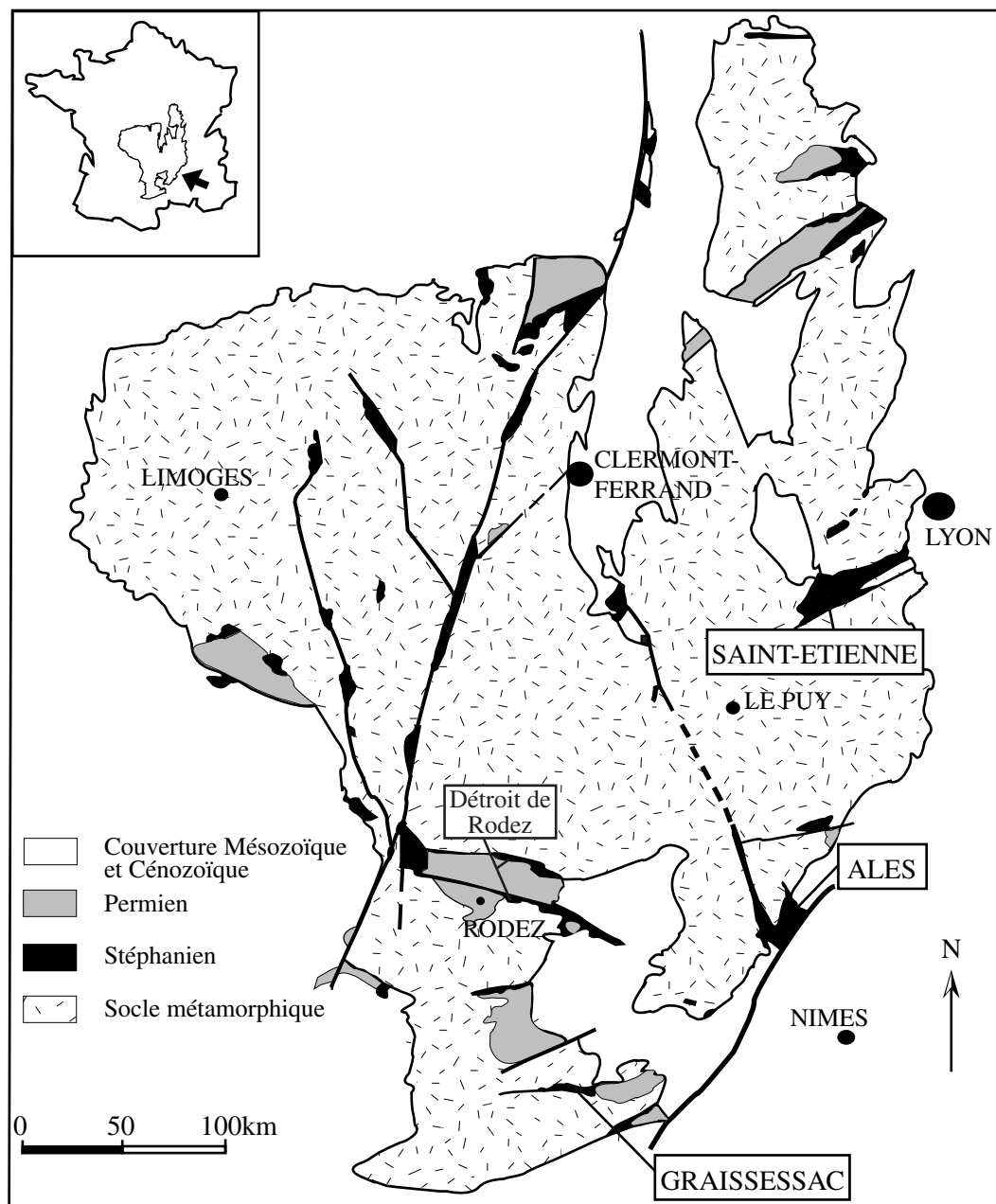


Figure I.1 : Carte générale du Massif Central-localisation des bassins stéphanien dans lesquels les échantillons ont été prélevés

I.1. Localisation et présentation des différents bassins

I.1.1. Graissessac

1) Présentation

Ce bassin est situé à l'extrême Sud du Massif Central français (Fig I.1). C'est un synclinal étroit et dissymétrique d'axe E/W dont les dimensions à l'affleurement sont de 30x2 km et dans lequel se sont déposés des matériaux continentaux d'âge stéphanien¹. Il s'ennoie sous le bassin permien de Lodève à l'Est et est circonscrit par la Montagne Noire (dôme métamorphique de l'Espinouse), au Sud. Enfin, il repose en discordance sur les terrains paléozoïques inférieurs du Mont Marcou d'âge Cambrien à Ordovicien inférieur au Nord et à l'Ouest (Becq-Giraudon et Gonzalez, 1986).

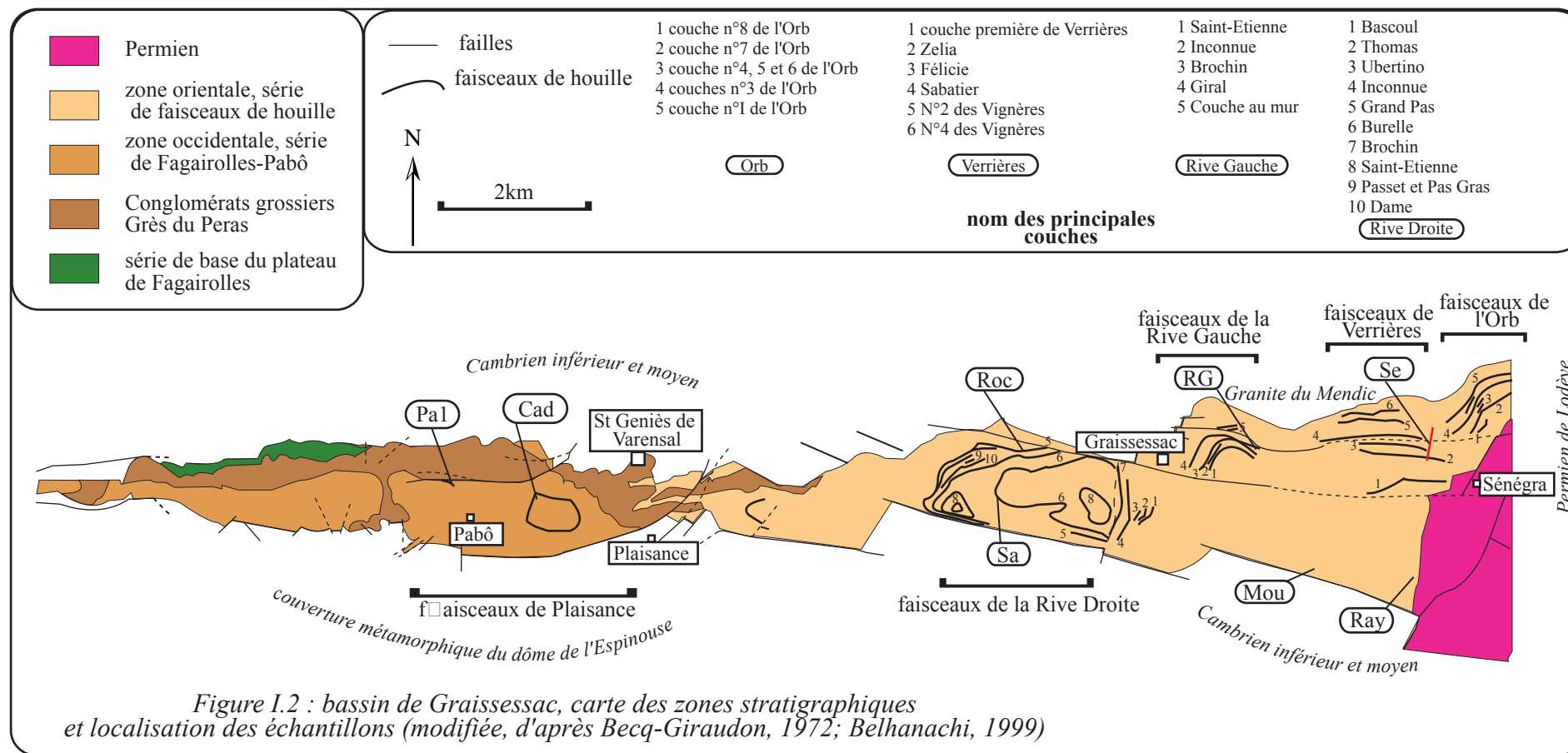
2) Sédimentologie et tectonique

Nous ne discuterons pas ici de manière approfondie du mode de remplissage sédimentaire de ce bassin, ni de son cadre structural. Le lecteur désireux de s'informer sur ces points est invité à consulter les monographies de Becq-Giraudon (1972) et de Belhannachi (1999), à la notice explicative de la carte géologique du BRGM n°988 (Bogdanoff et al., 1984), ainsi qu'à l'article de Becq-Giraudon et Gonzalez (1986). Néanmoins il nous a paru nécessaire d'établir un bref résumé incluant à la fois l'aspect sédimentaire et tectonique.

Deux aires de sédimentation principales se caractérisent. L'une, appelée zone isopique occidentale est séparée de la seconde que constitue la zone orientale, par le seuil de Saint-Geniès-de-Varensal. La zone ouest comprend des conglomérats de base d'origine fluviale voire fluvio-torrentielle, que surmonte une série appelée à "Anthracites de Pabô". Cette dernière peut elle-même se diviser, par passage latéral de faciès, en trois unités sédimentologiques. La zone orientale correspond à la zone des faisceaux de houille, d'origine fluvio-palustre, qui a fourni l'essentiel du charbon exploité. Dans le détail, cette seconde zone peut se diviser en deux sous-zones. L'une dans laquelle les végétaux se sont déposés dans différentes dépressions autonomes et contemporaines, et une sous-zone stérile située au SE de la précédente (Fig I.2). Le fonctionnement de chacune des dépressions dans lesquelles se sont déposées les couches phytogènes rend difficile toute tentative de corrélation entre les différents faisceaux de houilles.

¹ Le problème stratigraphique du stéphanien-autunien (300-295 ± 5Ma et 295-270 ± 5Ma).

Actuellement, ces deux étages continentaux ne sont plus considérés en tant que tels, mais illustrent essentiellement, dans un bassin donné, les variations paléoenvironnementales liées à l'accroissement et au déplacement des aires de sédimentation qui sont elles-mêmes contrôlées par la tectonique gouvernant le remplissage sédimentaire du bassin (Becq-Giraudon et al., 1995). D'autre part, en considérant les durées du Stéphanien supérieur et de l'Autunien, soit 5 et 25 Ma respectivement, le Stéphanien supérieur peut être aisément rattaché à l'Autunien, ce qu'atteste par ailleurs l'appartenance de ses deux formations à un même cycle tectonosédimentaire. De ce fait, et compte tenu des âges de ces deux divisions, il est tentant d'inclure le Stéphanien supérieur au Permien et donc de remettre en cause la limite Carbonifère / Permien (Becq-Giraudon et al., 1995).



L'accumulation des sédiments s'est produite grâce à un jeu normal dextre issu du grand accident limitant la zone axiale métamorphique et les écaïlles cambro-ordoviciennes du NE de la Montagne Noire. Ce détachement est une réponse de la structuration du socle au régime extensif lié à l'effondrement de la chaîne hercynienne à la fin du Paléozoïque (Becq-Giraudon et Gonzalez, 1986; Becq-Giraudon et Van Den Driessche, 1993; Faure, 1995). Dans l'ensemble on discerne deux familles de failles N20 et N100 correspondant à d'anciens accidents, inverses ou décrochants, actifs dès le Stéphanien comme l'atteste le contrôle qu'ils exercent sur l'individualisation des zones et sous-zones isopiques, et donc sur la répartition des faisceaux de houille (Bogdanoff et al., 1984). Des événements plus tardifs, tels que la phase Pyrénéenne, peuvent avoir joué un rôle non négligeable sur la géométrie des structures actuelles (Becq-Giraudon, 1972).

Enfin, un des traits caractéristiques de ce bassin houiller est d'avoir enregistré le métamorphisme tardi-hercynien de la Montagne Noire comme en témoigne la chute d'Ouest en Est du Pouvoir Réflecteur de la vitrinite (R_o %) des charbons analysés par Becq-Giraudon et Gonzalez (1986).

3) Travaux miniers

L'exploitation du bassin a démarré au milieu du 19^{ième} siècle et vient tout récemment de s'achever. En 1937, la production totale du bassin était de l'ordre de 20 millions de tonnes et a surtout desservi les collectivités locales et les sociétés de chemin de fer, à peine 1% de la vente étant destiné à l'exportation (Desrousseaux et al., 1937).

Une répartition de la production en 1936 est donnée à titre d'exemple (Tabl. I.1) (Desrousseaux et al., 1937). Les charbons extraits affichent un rang, qui se situe entre les houilles maigres anthraciteuses et des houilles grasses à coke d'après la classification française, soit entre les charbons "Medium Volatile Bituminous" et la "Semianthracite", dans la classification internationale (Tab. AII.1). Ces charbons sont donc matures, plus de la moitié de l'extraction ayant en fait fourni des charbons d'un rang équivalent à "Low Volatile Bituminous".

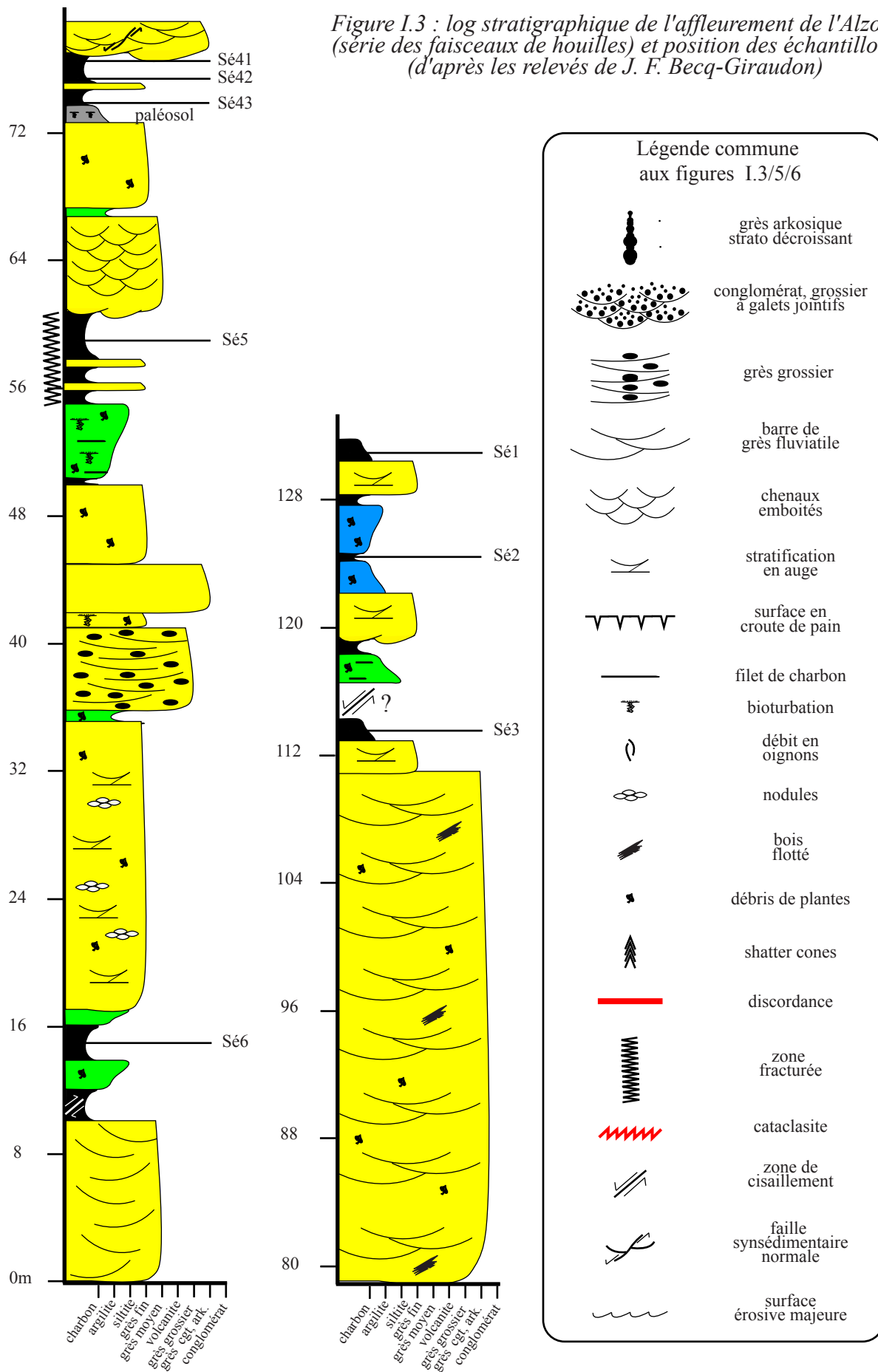
% Matière volatile sur pur	rang (classif. française)	% de la production	district
18-26	houille grasse a coke	34	Bousquet
11-18	houille ½ grasse à ¼ grasse	56	Graissessac
<11	houille maigre anthraciteuse	10	Plaisance

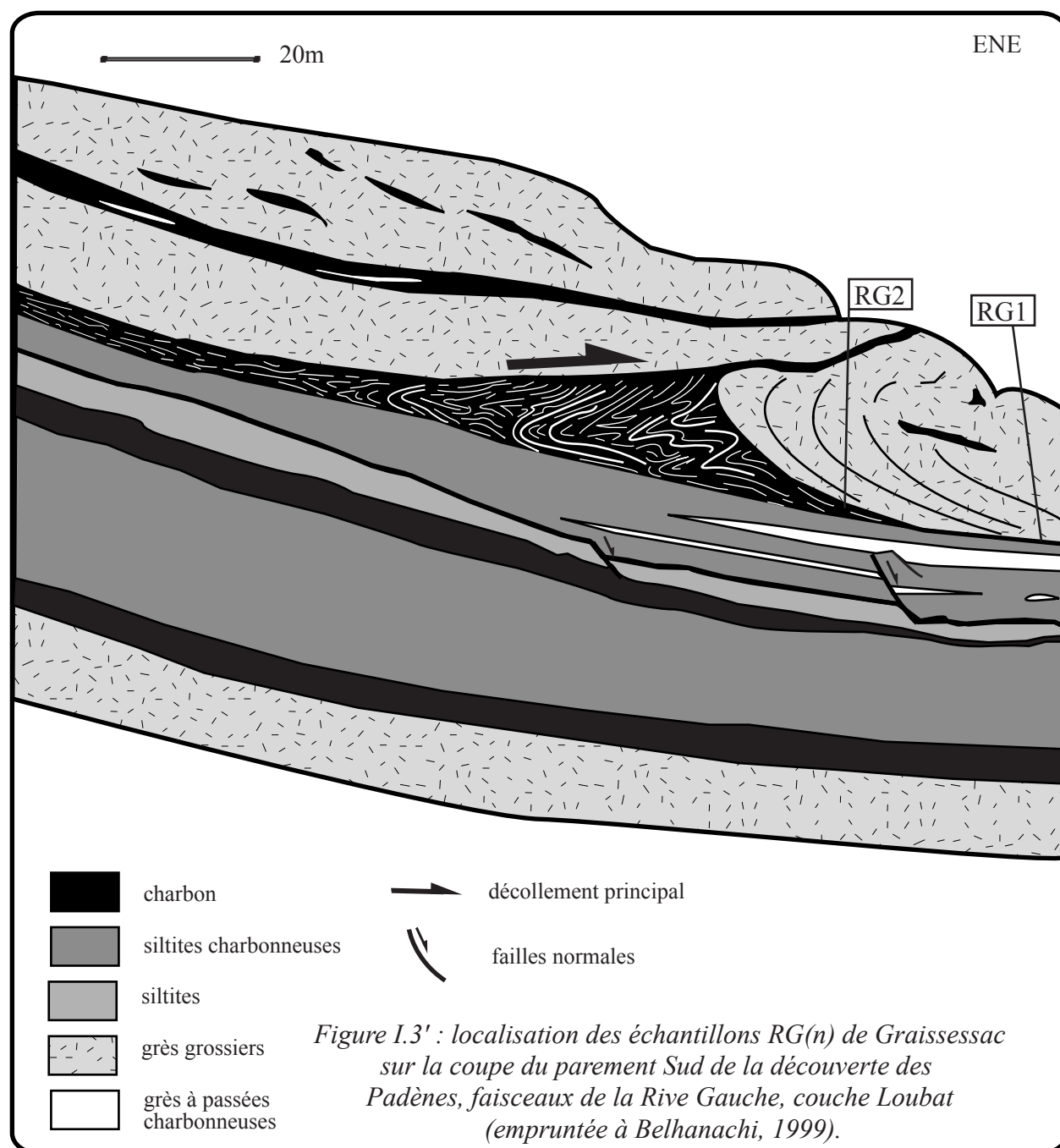
Tab. I.1. Répartition de la production de Graissessac en 1936
d'après Desrousseaux et al. (1937)

4) Echantillonnage

Les charbons de Graissessac ont principalement fait l'objet d'une campagne d'échantillonnage réalisé en 1999. Leur caractéristiques géochimiques et les évaluations de la température maximale qu'ils sont susceptibles d'avoir enregistrés au cours de leur diagenèse ont fait l'objet d'un article paru dans la revue *International Journal of Coal Geology* (Copard et al., 2000; annexe). Au total, trois des échantillons étudiés (Cad 1 et 2, Pa1) proviennent de la zone occidentale de la série des "anthracites de Pabô" (Faisceau de Plaisance), 14 échantillons ont été prélevés dans la zone orientale productive (série des Faisceaux de houille) et deux dans la zone stérile située au SE de la précédente (échantillons Ray et Mou).

Figure I.3 : log stratigraphique de l'affleurement de l'Alzou (série des faisceaux de houilles) et position des échantillons (d'après les relevés de J. F. Becq-Giraudon)





L'ensemble des échantillons provient de divers affleurements indiqués sur la figure I.2 et leur provenance est précisée dans le tableau I.2. On notera que certains échantillons, comme Ray et Mou n'appartiennent à aucun des faisceaux définis d'après les Houillères. L'identité des couches de semianthracites où ont été prélevés les échantillons dans le secteur Ouest n'a pu être déterminée avec certitude. On retiendra l'affleurement le plus important, celui du Mont Sénégra-Alzou dans lequel 8 échantillons (Se(n)) ont été prélevés (Fig. I.3) et l'affleurement dit de la Rive Gauche (RG(n), découverte des Padènes, couche Loubat) dont on a extrait deux échantillons qui seront examinés dans ce mémoire (Fig. I.3').

échantillons	faisceaux	couches de charbon
Se(n)	Verrières	Félicie, couche n°1
RG(n)	Rive Gauche	Giral, (Loubat)
Roc	Rive Droite	Grand Pas
Sa(n)	Rive Droite	Burelle
Ray et Mou	nd	nd
Cad(n) et Pa	Plaisance	nd

Tableau I.2. Provenance des échantillons de Graissessac

I.1.2 Saint-Etienne

1) Présentation

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés aux charbons du bassin houiller de Saint-Etienne, stratotype du Stéphaniens (Carbonifère supérieur). Ce bassin, appelé également Bassin de la Loire, qui se développe sur une surface de 207km², est le plus vaste du Massif Central (Fig. I.1). Il est circonscrit au Nord par le massif granitique des Monts du Lyonnais, à l'Ouest par les Monts du Forez et au Sud par le Massif du Pilat. Enfin, il s'ennoie sous les sédiments dauphinois à l'Est.

2) Sédimentologie et tectonique

De nombreux travaux ont été dédiés à l'étude paléontologique, sédimentologique et tectonique de ce bassin (Pruvost, 1947, 1949; De Maistre, 1963; Bouroz; 1978; Doubinger et al., 1995; Wang, 1996). Nous nous limiterons ici à un bref résumé de ces travaux, s'appuyant sur la figure I.4 qui montre la localisation des différents faciès rencontrés. Ces faciès sont, regroupés dans une échelle stratigraphique établie par Pruvost (1949) ultérieurement affinée par De Maistre (1963) et Wang (1996) (Tab. I.3).

Les dépôts, exclusivement continentaux, sont principalement constitués de brèches grossières, de poudingues et de grès grossiers d'origine fluviale, ainsi que de grès, pélites sombres et couches de charbon déposées en milieu fluvio-palustre. Les faciès les plus grossiers sont reconnus sur les pourtours du bassin (cône de déjection de Saint-Chamond, La Fouillouse) puis, par de fréquents passages latéraux de faciès, les sédiments deviennent de plus en plus fins et se rencontrent préférentiellement au cœur du dispositif. Dans le détail, deux aires de sédimentation ont été reconnues, une d'importance limitée, centrée sur Rive-de-Gier, et l'autre, plus largement développée, sur Saint-Etienne. Ce dernier secteur plus

[illegible]

productif, est surmontée par une formation grés-conglomératique qui se marque par l'apparition de faciès rouges. Aucun témoin sédimentaire d'âge plus récent n'a été mis en évidence dans ce bassin à l'exception d'une formation Oligocène au NW de Firminy.

Les dépôts sédimentaires stéphaniens sont parfois perturbés par l'introduction de matériaux d'origine volcanique tels que la rhyolite de la Grand-Croix (appelée aussi gore vert), mais surtout par des horizons de gores (tonstein) qui peuvent servir de niveau stratigraphique repère dans le bassin (e.g. La Béraudière). Enfin l'hydrothermalisme a également laissé des empreintes sous la forme de silicifications (geyserite de Saint-Priest en Jarez) (NgosIII, 1984) ou sous forme diffuse en imprégnant des grès stéphaniens (Landuzières; Copard et al., sous presse, présenté dans le chapitre IV.3.2).

Dès le début de son exploitation, une étude structurale du bassin a été réalisée sous forme de synthèses effectuées à partir des nombreuses observations faites sur l'ensemble des puits (Grüner, 1882). Ainsi, ce bassin est d'abord sillonné par des failles à jeu décrochant dextre et de direction E-W et d'autre part, par des failles transversales d'extension plus limitée (NW-SE à NNW-SSE) qui n'affectent jamais les précédentes. L'essentiel des accidents présente un jeu normal, ceux à déplacements inverses, plus rares, se localisent plutôt à proximité de la faille du Pilat qui délimite le flanc sud du synclinal. Les failles longitudinales qui montrent une forte inclinaison proche de la verticale, présentent un rejet qui dépasse parfois plusieurs centaines de mètres. A l'inverse, les failles transversales accusent fréquemment une faible inclinaison. Certaines peuvent être plates provoquant alors plutôt des zones d'étirement. Le décryptage des informations amenant à une interprétation structurale du bassin a ensuite fait l'objet de nombreuses conceptions contradictoires qui peuvent se regrouper en deux grandes écoles. La première, la plus ancienne, milite en la faveur d'une autochtonie du bassin en mettant l'accent sur l'importance des failles synsédimentaires dans le fonctionnement du bassin (Grüner, 1882; Costes, 1899; Houillères du bassin de la Loire, 1953; Becq-Giraudon et Jacquemin, 1992). La seconde rend compte de la notion de charriage, soit d'une allochtonie des séries sédimentaires, en mettant en jeu des déformations polyphasées sans se soucier du jeu synsédimentaire et pourtant effectif de nombreux accidents (de Maistre, 1963; Bouroz, 1978).

A l'instar du bassin de Graissessac, c'est vraisemblablement le désépaississement crustal de la chaîne hercynienne à la fin du Paléozoïque qui est responsable de la création de l'espace disponible nécessaire à l'empilement des matériaux sédimentaires (Echtler et Malavieille, 1990; Faure et Becq-Giraudon, 1993; Faure, 1995). A nouveau, différents modes de pensée s'affrontent, l'un prônant un régime extensif lié à ce désépaississement, l'autre supposant plutôt le fonctionnement d'un pull apart sur décrochement dextre dans un contexte compressif E-W à NW-SE (Gélard et al., 1986; Mattauer et Matte, 1996).

3) Travaux miniers

Au sens industriel, c'est le plus ancien bassin houiller de France. Son extraction a débuté dès le 18^{ième} siècle dans le district de Rive-de-Gier et s'est achevée en 1997. Sa production annuelle oscillait autour de 3,5 millions de tonnes pouvant augmenter jusqu'à près de 5 millions de tonnes pendant la Grande Guerre. Les ventes, en 1936, étaient pour plus de la moitié destinées à l'approvisionnement local (Saint-Etienne), 25 % pour les chemins de fer, 10% pour les départements limitrophes, 5% pour le Sud de la France et 5% voués à l'exportation (Italie, Suisse) (Desrousseaux, 1937).

Au total, il a été extrait près de 500 millions de tonnes sur une quarantaine de couches de charbon d'épaisseur variable (1 à plus de 15m). L'ensemble des travaux d'exploitation sont

ETAGE	ZONES STRATIGRAPHIQUES		COUCHES PRINCIPALES		AFFLEUREMENTS	ECHANTILLONS	
Passage progressif à l'AUTUNIEN	Etage des Calamodendrées de Grand'Eury (1887)	Etage ambigu Autuno-Stephanien (Etage de Couronnement)	zone des argiles, grès poudingues versicolores	couche du Jardin des Plantes			
			----- passage graduel -----				
			zones des poudingues supérieurs	couche de la Pinatelle couche de Valbenoite			
STEPHANIEN SUPERIEUR	Etage des Calamodendrées de Grand'Eury (1887)	Assise d'Avaize (1300m)	Faisceau des Combes	couches du Mont, des Chauvetières Italienne, Manouse, Combes I, II			
			Zone de Bellevue				
			Faisceau des Mouillées	gores blancs couche mouillée crues des Lites (1 à 3)			
			Horizon poissonneux de Montrambert				
			Faisceau des Lites	couches des Lites, Serrurières, 3 Gores, couche de la Chana	La Béraudière (Hotel Acropole et Centre Commercial)	RB (14), Ac(16)	
STEPHANIEN MOYEN	Etage des Filicacées	Assise de Saint-Etienne (1600m)	Zone des Lites				
			Faisceau de la 2ieme Beaubrun	grande couche Béraudière 2ième Beaubrun ou Loire	Stade du Crêt de Mars, W de La Béraudière La Ricamarie, NE de la gare (Terrils de Montrambert)	SCM (3), Mont	
			Zone du Bois d'Avaize	Faisceau de Beaubrun	couches Beaubrun (3 à 12) couches Loire 7 ² à 7 ⁶ 13ième Beaubrun, 8ième Loire	Sud de la Cité de Beaulieu (Ecole du Pontin)	ALP (2)
			Zone du Treuil	Faisceau de Rambaud	couches Grüner (1 à 7) couches Loire (9 à 12) [Petit Moulin, Sagnat, Peyron, Grilles]	NW de Roche-La-Molière, Ferme des Rieux (4,5 Grüner) - NW des Rieux (3 Grüner)	G3, G4 (2), G5 (3)
				Faisceau de Villars	8ième Grüner	S de l'usine près du hameau Le Combat (D25, Poste à Gaz)	G8
STEPHANIEN MOYEN	Etage des Corditiés	Assise de Saint-Etienne (1600m)	intervalle de 150 à 200m à veinules de 14ième Grüner	couches Grüner (9 à 13)	N de Roche-La-Molière, près de la station d'épuration terrils du Puit du Marais (couche Poule Noire inf. probable)	PN1	
			Zone de la Talaudière	Faisceau de la Chazotte	couches Grüner (15 à 18)		
			Gratte rouge de la Chazotte				
			Zone de Grand'Croix	Stérile	Poudingues "mosaïques" de Rive-de-Gier, Saint Priest gore vert (rhyolite) de la Grand'Croix		
			STEPHANIEN INFERIEUR		Assise de Rive-de-Gier (600m)	Faisceau de la Péronnière [secteur oriental]	Grande Masse Batardes Bourrués et Gentille
Brèche de base	brèches de la Fouillouse						

Tableau I.3 : échelle stratigraphique du bassin de la Loire (d'après Pruvost (1949), Maistre de (1963) et Wang (1996)), localisation et position des échantillons prélevés dans différents affleurements

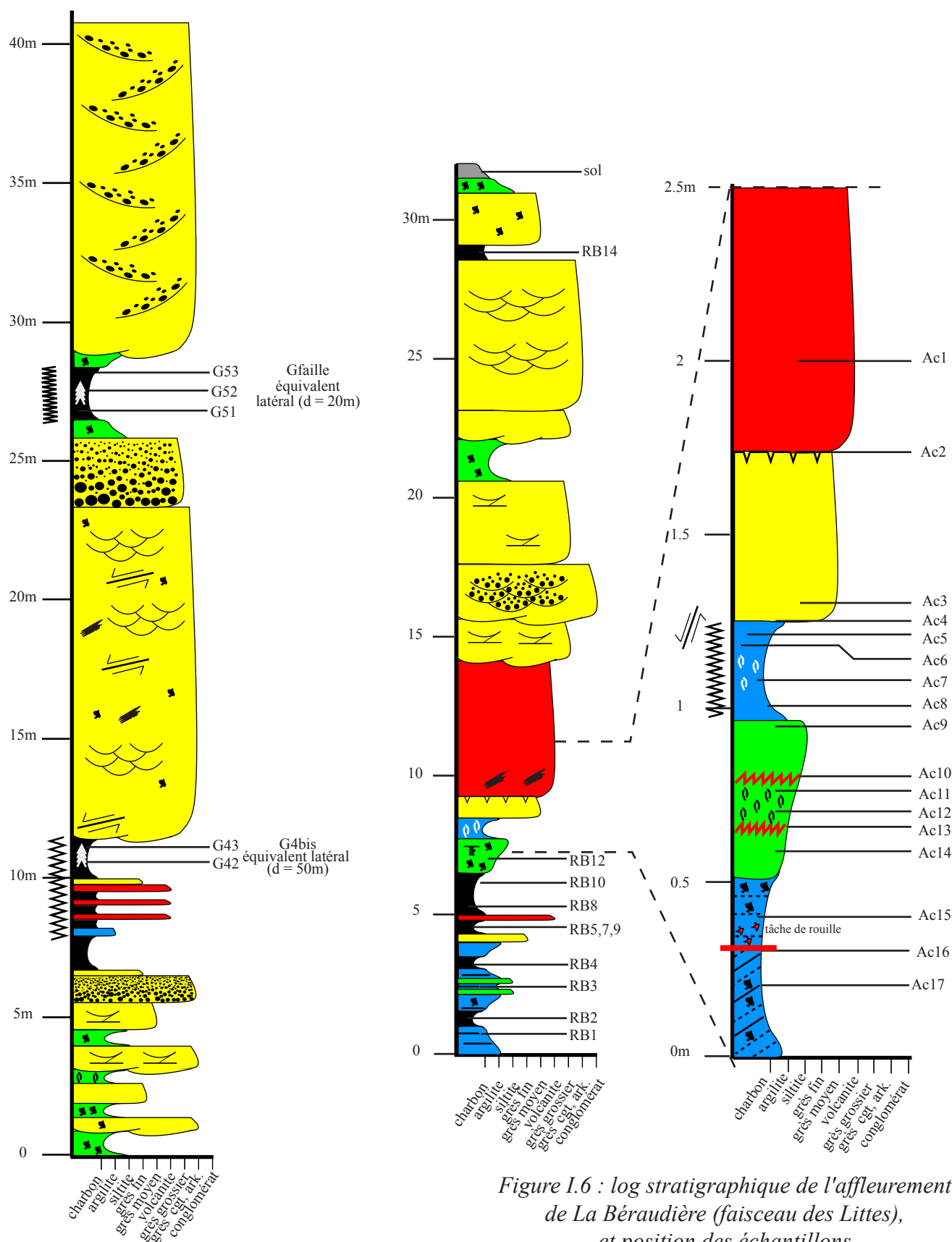


Figure I.5 : log stratigraphique de l'affleurement des Rieux (faisceaux de Rambaud) et position des échantillons (d'après les relevés de J. F. Becq-Giraudon)

désormais inaccessibles seuls les logs de la dernière campagne de forage effectuée au milieu du 20^{ième} siècle sont disponibles.

Une répartition de la production qui est donnée à titre d'exemple (Tab. I.4), date de 1936 (Desrousseaux et al, 1937). Les charbons extraits affichent une gamme de rang beaucoup plus large que ceux de Graissessac, entre des houilles grasses à longue flamme et des houilles maigres anthraciteuses d'après la classification française ou, d'après la classification internationale, entre les "High Volatile (A et B) Bituminous coals" et les "Semianthracites" (Tab. AII.1). Les couches de l'Assise d'Avaize de Saint-Etienne ont plutôt fourni les charbons les moins matures alors que l'assise de Saint-Etienne (couches Loire et Grüner) a fourni les charbons les plus évolués. Le district de Rive de Gier a quant à lui livré des matières organiques dont les MV varient entre moins de 11 et 15% en provenance du Faisceau de la Péronnière (Tab. I.3).

% Matière volatile sur pur	rang (classif. française)	% de la production
>32	houille grasse à longue flamme	30
26-32	houille grasse maréchale	8
18-26	houille grasse a coke	40
11-18	houille ½ grasse à ¼ grasse	15
<11	houille maigre anthraciteuse	7

*Tab. I.4. Répartition de la production du bassin de la Loire en 1936
d'après Desrousseaux et al. (1937)*

4) Echantillonnage

Les deux dernières colonnes du tableau I.3. désignent les noms des couches et les affleurements dans lesquels nos échantillons ont été prélevés permettant ainsi un calage stratigraphique. Les échantillons Rb(n), Ac(n) (Pl. I.a à d) ainsi que celui nommé Mont proviennent de l'Assise d'Avaize qui correspond au Stéphaniens supérieur, les échantillons ALP(n) proviennent de la même zone stratigraphique que les précédents mais ont été prélevés dans un autre compartiment tectonique. Les échantillons G(n) et PN1 proviennent de la zone du Treuil du Stéphaniens Moyen (Pl. I.1e). Plus particulièrement les charbons G(n) (Pl I/n) seraient issus du Faisceau de Rambaud incluant, entre autres, les couches Grüner numérotées de 1 à 8, quant à PN1, il proviendrait du Faisceau de Villars situé au-dessous du précédent. Enfin, seul un échantillon de l'aire de sédimentation de Rive-de-Gier, qui a été prélevé sur terril (Guil), appartiendrait au Stéphaniens inférieur. En plus des localisations géographiques précises des affleurements (Fig. I.4; Tab AI.1), nous avons également établi, lorsque cela était possible, des logs stratigraphiques des affleurements à partir des relevés de J. F. Becq-Giraudon. C'est notamment le cas pour la carrière des Rieux (Fig. I.5 échantillon G4(n) et G5(n)) et la coupe de La Béraudière (Fig I.6; Pl I/a à d; échantillons Rb(n) et Ac(n)).

11.3 Alès

1) Présentation

C'est, par ordre chronologique le dernier bassin stéphanien dans lequel nous avons prélevé des charbons dans le but de vérifier certaines hypothèses qui seront discutées ultérieurement. A l'instar des deux précédents bassins, nous ne ferons qu'un bref résumé concernant l'aspect sédimentaire et tectonique de ce domaine sédimentaire. Le lecteur pourra toujours obtenir de plus amples informations sur ce bassin dans les monographies de Gras (1970), Frère (1984), Delenin (1990), Wang (1991) et Djarar (1998).

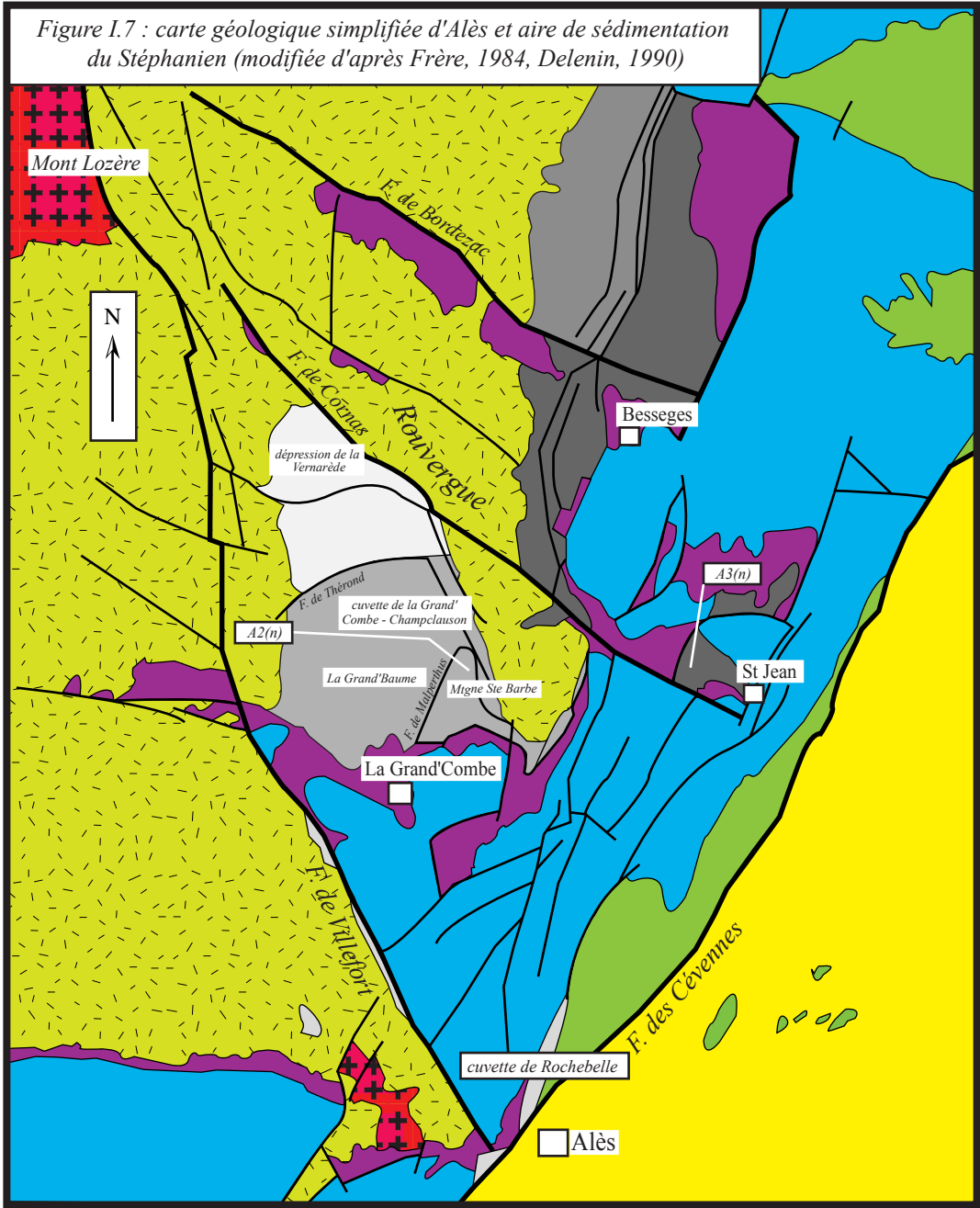
2) Sédimentologie et tectonique

Appelé également bassin du Gard ou des Cévennes, le bassin d'Alès est localisé au SSE du Massif Central (Fig. I.1). Il est circonscrit au Nord et à l'Ouest par les Cévennes cristallines (Rouvergüe, Massif du Mont Lozère), par des dépôts mésozoïques de la bordure cévenole calcaire entre Alès et la Grand'Combe et au SSE par les plateaux des Garrigues.

L'essentiel du Stéphanien est masqué par les dépôts mésozoïques. Il affleure cependant dans trois secteurs principaux : la cuvette de la Grand'Combe à l'ouest, séparée de celle de Bessègue à l'Est par le horst gneissique du Rouvergüe et la cuvette de la Rochebelle affleurant au Nord et à l'Ouest d'Alès (Fig. I.7.). Delenin (1990) a pu définir 5 domaines de sédimentation s'individualisant grâce à une tectonique précoce à partir de l'étude synthétique des nombreux sondages effectués par les houillères ainsi que grâce à l'examen d'affleurements (Fig. I.7.). Il apparaît que la cuvette de Bessègue, son extrémité NE et son prolongement sud ont fonctionné dès l'ouverture du bassin (domaine I et II), les aires de sédimentation semblant ensuite se mouvoir vers l'ouest (cuvette de la Grand'Combe – Champclauson, domaine III) et au Sud-Ouest (cuvette de Rochebelle, domaine IV). Enfin, la sédimentation s'achève au NE du bassin dans la dépression de la Vernarède (domaine V). Quelles que soient les aires de sédimentation, le remplissage s'effectue en premier lieu par des conglomérats suivis verticalement ou latéralement par des corps gréseux puis argileux ainsi que des couches phytogènes. A l'image de Saint-Etienne, il est à noter que les conglomérats, témoins de faciès fluvio-torrentiels, se déposent préférentiellement en bordure du bassin, le long des grandes fractures qui le limitent (failles de Villefort et des Cévennes)

Au total, le remplissage sédimentaire, l'organisation spatiale des faciès ainsi que le rôle de la tectonique, dans l'individualisation des aires de dépôts, n'est pas sans rappeler le fonctionnement des bassins houillers intramontagneux du Massif Central.

D'un point de vue tectonique, un régime strictement compressif semble être à l'origine de l'ouverture puis de la fermeture du bassin des Cévennes, vraisemblablement à la faveur d'anciens accidents du socle (Bonijoly et Castaing; 1987; Delenin, 1990). De nombreuses distensions jalonnent ensuite le Mésozoïque permettant soit le rejeu d'anciens accidents, soit la création de nouvelles failles parcourant le bassin. Enfin des événements similaires mais davantage compressifs s'organisent au Tertiaire (Eocène / Miocène), mettant en place les structures actuelles. Une fois de plus, deux hypothèses s'affrontent sur la mise en place des sédiments : la plus ancienne favorisait plutôt la notion de grands ensembles charriés (Gras, 1970), comme par exemple celui du faisceau de la Sainte-Barbe, et la seconde plus récente, faisant intervenir une tectonique précoce qui met fortement à mal la notion de charriage (Delenin, 1990; Djarar, 1998). A titre d'exemple, l'hypothèse du charriage du faisceau de Sainte Barbe semble être abandonnée au profit de l'action d'une fracturation précoce,



Paléozoïque supérieur Stéphanien
(aires de Sédimentation,
Delenin, 1990)

Mésozoïque

Cénozoïque



Micaschiste et Gneiss



Domaine I



Trias



Oligocène



Granite



Domaine II



Jurassique



Domaine III



Crétacé



Domaine IV



Domaine V

5 km

notamment par le jeu plis-faille de l'accident de Malperthus (Fig. I.7) qui permet la mise en place d'une telle géométrie des grands ensembles sédimentaires (Djarar, 1998).

3) Travaux miniers

L'exploitation industrielle a débuté dès 1773 avec la mise en service du premier puits d'exploitation. Actuellement, ce bassin reste le seul bassin français exploité à ciel ouvert. Son exploitation tend cependant à s'achever, à l'instar des autres bassins houillers de l'Europe occidentale. Durant le 19^{ème} siècle, sa production annuelle qui oscillait autour de 0,5 millions de tonnes a augmenté jusqu'à plus de 2 millions de tonnes en 1936 (Desrousseaux, 1937). L'essentiel de la production était destinée au marché français notamment les collectivités locales et les grandes sociétés (chemins de fer...).

Une répartition de la production peut être donnée à titre d'exemple (Tab. I.5). On notera que la majorité des charbons extraits présente un degré de maturité très élevé situé entre des Houilles maigres anthraciteuses ou anthracites (MV<11%) et des houilles ½ et ¼ gras comprises entre 11 et 18 % de MV, pour plus de 80% de la production, soit d'après la classification internationale, dans une gamme de rang compris entre les "Low Volatile Bituminous coals" et les "anthracites". Le reste est constitué de houilles grasses à coke avec des valeurs de MV comprises entre 18 et 26% dont, pour l'ICCP, le rang synonyme est Medium Volatile Bituminous.

% MV sur pur	rang (classif. fr.)	% production	districts
18-26	houille grasse à coke	11.6	Bessège, Grand'Combe-
11-18	houille ½ grasse à ¼ grasse	33.4	Tréllys (centre Est du bassin)
<11	houille maigre et anthracite	55	Grand'Combe, Bessège

Tab. I.5. Répartition de la production de charbon du bassin du Gard
(d'après Desrousseaux, 1937)

4) Echantillonnage

Notre étude s'est basée sur l'analyse de 14 échantillons prélevés à part égale dans deux couches affleurantes (A2 et A3) figurées sur la carte géologique simplifiée (Fig. I.7). Ces deux couches de charbon présentent un pendage conséquent par rapport à la surface du sol. Les échantillons ont été sélectionnés de telle sorte que ceux-ci soient à une distance différente par rapport au sol (Fig. I.8). Dans le détail, l'affleurement A2 correspond à la couche Airoles du faisceau de la Sainte Barbe, localisée au SE du pli-faille de Malperthus, celle de l'affleurement A3 appartient au faisceau des demi-gras de Molières / Saint-Jean du secteur Est du bassin (anciennement zone 3 issue du découpage des zones lithostratigraphiques (Gras, 1970) et serait la couche du Grand Saint-Alfred ou une de ses satellites (Frère, 1984).

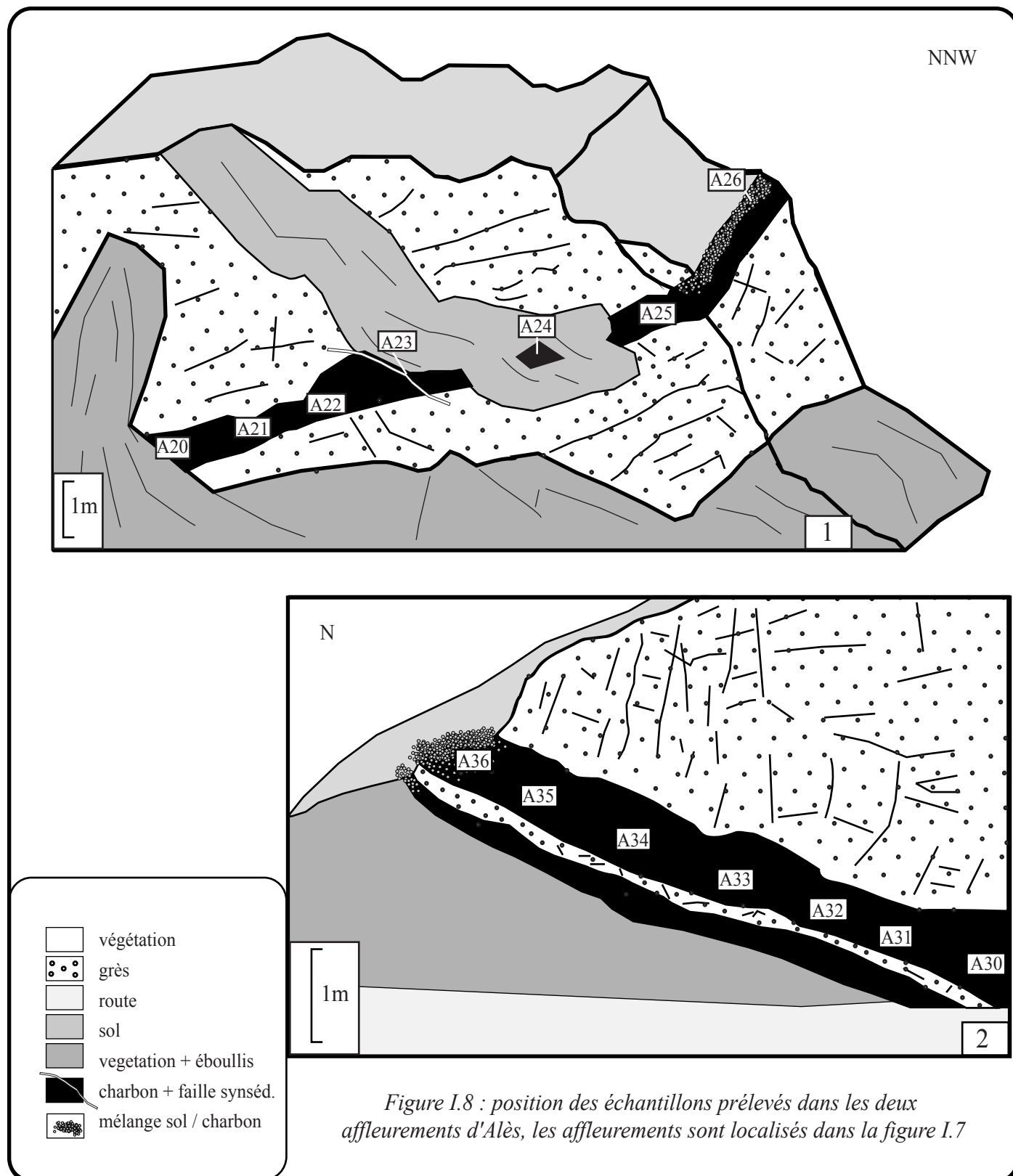


Figure I.8 : position des échantillons prélevés dans les deux affleurements d'Alès, les affleurements sont localisés dans la figure I.7

I.2 Echantillonnage

I.2.1 Affleurements

Les mines et puits étant fermés voir rebouchés, la totalité de nos échantillons ont été prélevés à l'affleurement comme cela est illustré, pour certains d'entre eux sur la planche I. Comme l'indiquent différents clichés, la rareté de ces affleurements est telle que nous avons été obligés d'échantillonner des charbons provenant d'affleurements parfois en très mauvais état (affleurement d'Argentat A3, PL I/1f) où les charbons sont vraisemblablement altérés.

En outre, la conservation des affleurements est parfois sujette à des événements incontrôlables, notamment leur rebouchage ou leur masquage effectué par des organismes publiques (DDE). A l'inverse les matériaux sédimentaires peuvent être mis à nu lors des travaux effectués par exemple le long des axes routiers (cas de l'affleurement de Montrambert, échantillon Mont., Fig. I.4) ou lors de l'extension des zones d'activité (affleurement de la Béraudière, Pl. I.1a à d). Ces impondérables s'ajoutent également à la difficulté de préserver les affleurements pour procéder soit à des vérifications d'ordre tectono-stratigraphique, soit pour un rééchantillonnage.

I.2.2 Aspect macroscopique

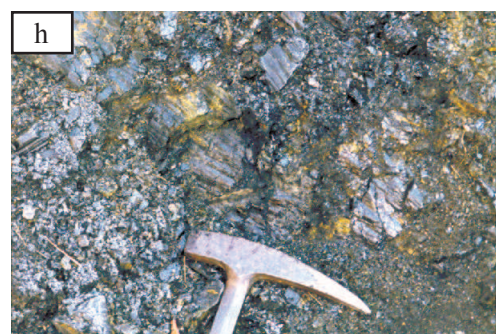
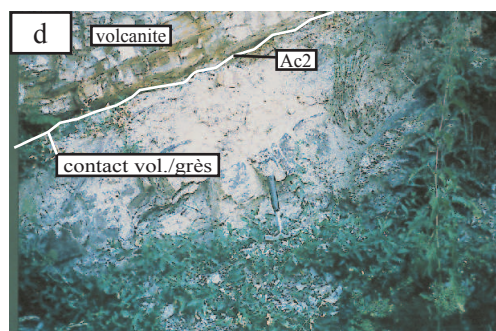
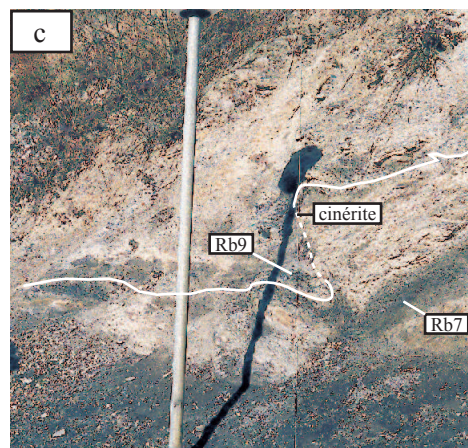
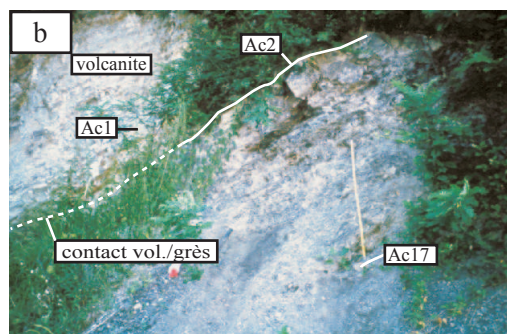
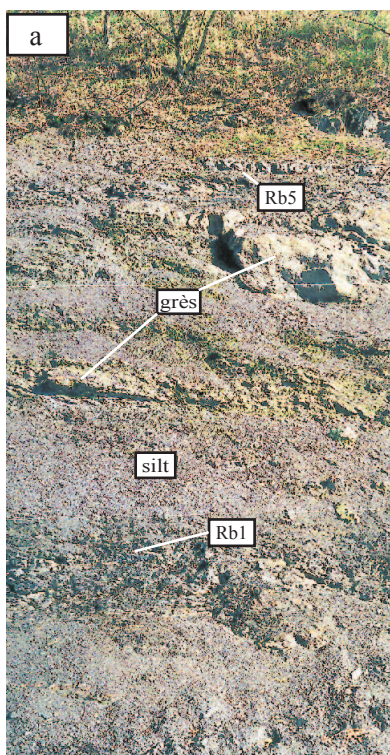
Les échantillons prélevés ont pour origine soit des couches de charbons, soit des siltites charbonneuses (Pl. I.1g-h) voire des siltites renfermant de la MO dispersée. Les teneurs en Carbone Organique Total (COT) exprimées en % pondéral peuvent donner une première indication de la nature du faciès dans lequel a été prélevé l'échantillon considéré. On rappellera que, pour l'International Committee of Coal Petrology (ICCP), une Matière Organique (MO) est appelée charbon si et seulement si elle renferme plus de 50% de COT.

Dans le cas d'une couche de houille, l'aspect macroscopique peut être soit brillant, cassant, à débit conchoïdal, de couleur noire ce qui rappelle les caractéristiques macroscopiques du vitrain (Pl. I/g-h) ou bien la couche peut apparaître terne, plutôt brune et pulvérulente. Dans ce dernier cas, cette description rappelle fortement des MO oxydées comme l'a décrit Van Krevelen (1981). Bien évidemment dans notre étude, tous les intermédiaires possibles ont été rencontrés.

Légende Planche I présentée à la page suivante

PLANCHE I affleurements et aspect macroscopique des charbons

- a base de l'affleurement de la Béraudière; St. Etienne (Rb1 à 5)
- b affleurement de l'Acropole-la Béraudière, St Etienne (Ac(n))
- c sommet de l'affleurement de la Béraudière, St. Etienne (Rb6 à 12)
- d contact volcanite / grès, Acropole-la Béraudière, St. Etienne
- e Carrière des Rieux, couche de la 5^{ème} Gruner
- f affleurement A3 et A3', Argentat
- g détail de l'échantillon Rb5, La Béraudière, St. Etienne
- h détail de l'échantillon G51, Les Rieux, St. Etienne



MARQUES D'ALTERATION OXYDATIVE & THERMIQUE DE LA MATIERE ORGANIQUE

Ce chapitre présente une revue bibliographique sur la Matière Organique (MO) qui traite essentiellement des différents thèmes abordés dans ce mémoire.

La première partie concerne quelques généralités sur la MO et notamment la notion de paramètre de rang et des différents modèles d'évolution thermique de la MO. Des informations portent également sur les modes d'occurrence des éléments traces analysés dans les charbons. D'autres aspects généraux, tels que l'évolution de la MO lors de la diagenèse sont mentionnés en annexe II.

Enfin un dernier volet sera consacré aux marques d'altération thermique et oxydative que présentent parfois les charbons.

II.1 Généralités sur la Matière Organique

Les divers sujets examinés dans ce chapitre concernent essentiellement l'altération thermique et oxydative des charbons.

II.1.1 La notion du rang

Les rangs des charbons analysés vont de celui de "High Volatile A Bituminous" à "Semi-Anthracite", soit des R_o comprises entre 0,8 et 2,15% et recouvrant donc un large domaine de la diagenèse thermique (Tab. AII.1). Comme nous le verrons ultérieurement, certains d'entre eux présentent un T_{max} et une réflectance de la vitrinite qui fournissent des indications de rang contradictoires. Afin de tenter de comprendre les raisons d'un tel comportement, il paraît donc nécessaire de définir précisément ce qu'est la notion de rang, ainsi que les paramètres qui sont utilisés.

1) Définition

La conception idéale du rang a été décrite par Bertrand (1986) de la manière suivante (p.37) : *"Il semble que la majorité des auteurs soit d'accord pour considérer que le rang caractérise le stade thermique atteint par la matière organique (Tissot et Welte, 1978).*

Cette définition "idéale" du rang suppose que son appréciation permette non seulement d'établir un classement diagénétique des matières organiques qui soit témoin de leur histoire thermique, mais aussi de rendre compte du taux et de la nature de leur transformation. Elle n'a donc que peu de sens pratique puisque, précisément, pour un même classement génétique, des types de matière organique différents peuvent avoir subi des transformations différentes".

Cependant, le rang peut être approché à partir de la mesure d'un ou de plusieurs paramètres de maturité classique de la MO. Néanmoins, ces paramètres ne sont pas valables tout au long de la gamme d'évolution diagénétique. Par exemple le T_{max} de la pyrolyse RE6² permet de définir le rang des charbons pour des valeurs comprises entre 420 et 690°C, gamme de température pendant laquelle il peut se corrélérer avec le pouvoir réflecteur de la vitrinite ($0,4 < R_o < 4,6\%$) (Lafargue et al., 1998). Par ailleurs, le T_{max} semble se corrélérer aisément avec les teneurs en MV comprises entre 35 et 70%, teneurs pour lesquelles ce dernier n'est pas considéré comme un paramètre de rang habituel de la MO (Bostick et Daws, 1994). Enfin d'après les travaux de Teichmüller (1974), les teneurs en MV et la réflectance fournissent un rang identique tout au long de la diagenèse thermique, notamment entre des valeurs de R_o et de teneurs en MV allant de 0,5 à 4% et de 46 à 4%, respectivement.

Au total, un paramètre est dit de rang, si son évolution par rapport à la maturation de la MO, est fonction d'une cinétique simple. En d'autres termes, le paramètre choisi doit évoluer de façon monotone sous l'unique influence du couple température/temps. La gamme de rang étudiée autorisant la comparaison entre la réflectance et le T_{max} (Bostick et Daws, 1994), nous utiliserons ces deux paramètres, et plus accessoirement les teneurs en MV.

² Pour des appareils antérieurs au RE6 (e.g. le RE2), le T_{max} et la réflectance se corrèlent pour des valeurs comprises entre 420 et 590°C et entre 0,4 et 3% respectivement (Bostick et Daws, 1994). Cette rectification provient simplement des limites de températures atteintes pendant la pyrolyse RE2 qui sont inférieures à celles du RE6 que nous utilisons.

2) Le pouvoir Réflecteur de la vitrinite (noté R_o , exprimé en %) et structure des charbons

De par la reproductibilité des mesures et sa fiabilité, la réflectance est l'un des paramètres d'évaluation de maturité de la MO les plus anciennement utilisés (Teichmüller, 1958; Alpern, 1967). Les principes de sa mesure sont présentés dans l'annexe III.1.1.

Plus particulièrement, ce sont, d'une part, la normalisation de la mesure par les pétrographes du charbon (ICCP) et d'autre part, les caractères intrinsèques du groupe macéral de la vitrinite qui contribuent à la fiabilité des mesures effectuées. Pour ce dernier facteur et lors d'une augmentation du rang, les vitrinites, notamment les télocollinites, se caractérisent par une évolution monotone de leur réflectance sous une lumière naturelle réfléchie (Murchison et al., 1985).

Bien que l'on puisse considérer que les Unités Structurales de Base (USB) des MO immatures ($R_o < 0,5\%$) possèdent une orientation statistique qui correspond au plan du dépôt de la particule, c'est à dire liée à des processus d'anisotropie d'écoulement (Rouzaud, 1984), la majorité des auteurs considère que ces USB sont disposées au hasard au sein de la matrice carbonée (Robert, 1985; Bertrand et Pradier, 1993). Pour un degré de maturité plus élevé, le départ des hydrocarbures conduit à une augmentation relative du nombre d'unités polyaromatiques. Puis, les USB s'organisent progressivement, se parallélisent et forment des domaines d'orientation moléculaire locale dont la taille dépend de la nature du précurseur organique. Le matériau acquiert alors une texture en papier froissé et microporeuse dont chaque paroi de pores correspond à une direction d'orientation moléculaire (Fig. II.1). Dans un diagramme de Van Krevelen (Fig. AII.3), ce stade est acquis lors de la chute du rapport H/C (O/C évoluant peu), soit à des R_o proches de 1,8% ce qui correspond donc au rang de "Low Volatile Bituminous coal" (Rouzaud, 1984).

Figure II.1 : modèle de la microtexture d'un carbonisat (similaire à un paquet de feuilles de papier froissé) montrant la porosité et l'étendue de l'orientation moléculaire (OM), d'après Rouzaud (1984)

Avec l'accroissement du rang, se développe un aplatissement progressif des pores du charbon qui entraîne une orientation moléculaire parallèle au plan d'aplatissement. Ce processus est d'autant plus important que les contraintes tectoniques et lithostatiques sont fortes (Rouzaud, 1984). Enfin, c'est cette parallélisation qui entraîne une forte anisotropie optique de la vitrinite (Rouzaud, 1984; Murchison et al., 1985). L'importance de celle-ci peut être évaluée à partir de la mesure de la biréflectance¹.

Au total, pour un $Ro > 1\%$, il existe une faible biréflectance qui est attribuable au caractère visquo-élastique du charbon alors qu'au dessus de 1,8-2%, se développe une forte biréflectance d'origine texturale. Les résultats de Rouzaud sont de plus conforme avec ceux de Robert (1985), qui, en s'appuyant sur les consignes des Charbonnages de France, observe une biréflectance dès 1,5% mais suggère de la mesurer systématiquement pour des charbons dont le $Ro > 2\%$.

Selon Rouzaud (1984), la valeur de Ro dépend fortement de la composition élémentaire du précurseur et, comme nous venons de le voir, de la microtexture du charbon. C'est également à partir de ce facteur compositionnel que Burnham et Sweeney (1989) ont établi un modèle cinétique de la réflectance de la vitrinite (nous reviendrons ultérieurement sur ce modèle). Plus particulièrement, Rouzaud (1984) suggère une corrélation entre la réflectance et le rapport atomique H/C si et seulement si on se réfère à des charbons issus d'une même lignée, i.e. le même précurseur végétal, mais aussi si le précurseur est initialement riche en hydrogène. *A contrario*, la réflectance se corrèle avec le rapport O/C si le précurseur est oxygéné. En revanche, au-delà d'une valeur de $Ro > 1,8\%$, la réflectance n'est cohérente qu'avec le rapport H/C, quelle que soit la nature du précurseur végétal.

3) Le T_{max} (pyrolyse Rock-Eval, exprimé en °C)

Il se définit comme la température de pyrolyse à laquelle se libère la quantité maximale de composés hydrocarbonés durant le craquage thermique du kérogène et selon une programmation linéaire de température (soit le sommet du pic S_2 , chapitre III.3.1). L'accroissement de ce paramètre s'explique par une thermostabilité croissante des liaisons chimiques résiduelles de la MO lors de son évolution et implique donc la mise en jeu d'Energie d'activation (E_a) de plus en plus forte au cours de la pyrolyse (Espitalié et al., 1985).

Pour les charbons humiques dérivés des végétaux supérieurs, pauvres en composés hydrocarbonés aliphatiques mais riches en entités aromatiques (type III, Fig. AII.2), la grande hétérogénéité des structures implique une large gamme d' E_a des liaisons susceptibles de craquer et donc une large gamme de T_{max} (Fig. II.2, Espitalié et al., 1985).

Enfin, il est à noter que pour des MO dispersées au sein d'une fraction minérale, un effet de "matrice minérale" est susceptible d'entraîner une surévaluation des valeurs de T_{max} . Ainsi une matrice argileuse riche en illites, accroît le T_{max} de 10 à 12°C quel que soit le degré de maturité des échantillons (Espitalié et al., 1985).

¹ Elle est mesurée en lumière polarisée avec une platine circulaire et calculée selon la formule $(2R_{max} + R_{min})/3$. Ces deux réflectances, maximale et minimale, sont attribuables à l'anisotropie du charbon qui est considéré comme un solide uniaxe négatif dont l'axe principale est perpendiculaire à la stratification.

Figure II.2 : évolution des matières organiques de type I, II et III dans un diagramme IH - T_{max} (empruntée à Espitalié et al., 1985)

II.1.2 Les modèles d'évolution thermique de la MO

Afin de mieux comprendre les méthodes utilisées pour déterminer les PaléoTempératures Maximales d'Enfouissement (PTME), nous sommes amenés à présenter rapidement les bases de la simulation de l'évolution thermique de la MO, ainsi que les différentes méthodes qui en découlent pour permettre la détermination de ces PTME. L'accent sera mis sur les travaux qui tentent de proposer des modèles cinétiques de l'un de ses paramètres de rang : la réflectance de la vitrinite.

1) Simulation mathématique de la transformation thermique de la MO

Les principes de cette simulation se basent sur des réactions de cinétique chimique du premier ordre faisant intervenir la température et le temps. Chacun de ces deux paramètres peut être défini de la manière suivante :

$$v = -\left(\frac{dx}{dt}\right), \text{ avec}$$

$$v = kx^{\alpha}$$

ou k est une constante de vitesse et α l'ordre de la réaction (ici égal à 1) d'où la relation

$$\frac{dx}{dt} = -kx$$

Dans cette dernière équation, x représente la concentration du composé initial, k qui est aussi la constante cinétique et dépend de la température selon la relation d'Arrhenius :

$$k = Ae^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}$$

avec

A : constante d'Arrhenius en sec^{-1}

R : constante des gaz parfaits ($= 8.314 \cdot 10^{-3} \text{ kcal.mole}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$)

E_a : énergie d'activation en kcal.mole^{-1} : cette valeur correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour faire avancer la réaction, en d'autres termes, l'énergie requise pour rompre les liaisons chimiques.

T : température en degrés Kelvin. Quand T augmente, k croît de façon exponentielle et la cinétique de la réaction augmente de même. On admet fréquemment que la vitesse de la réaction double pour une élévation de la température de 10°C . Cependant, pour des températures plus élevées, cette croissance diminue et la vitesse de la réaction est seulement $\times 1,41$ pour 200°C .

Le modèle de Tissot (1969) découle directement de cette simulation mathématique, en incluant 10 réactions cinétiques du premier ordre avec une distribution des E_a comprises entre 45 et $75 \text{ kcal.mole}^{-1}$, énergies mises en jeu dans les fenêtres à huile et à gaz. A chaque grand type de MO est associée une gamme d' E_a d'autant plus importante que la composition chimique de la MO est complexe. La distribution de ces E_a sera donc plus importante pour un charbon que pour une MO d'origine lacustre (type I) (Tissot et Espitalié, 1975).

Dans l'ensemble, la majorité des modèles peut s'apparenter à l'un des trois types suivants :

❶ un modèle empirique utilisant soit la température soit le couple temps/température comme facteur de la maturation et qui néglige les variations d'ordre cinétique (Barker et Pawlewicz, 1994),

❷ un modèle cinétique à une seule réaction : les transformations sont alors supposées suivre une réaction de cinétique chimique de premier ordre avec A et E_a uniques et constants (Karweil modifié par Bostick, 1971),

❸ un modèle cinétique impliquant des réactions parallèles : la dégradation de la MO est sujette à différentes réactions de cinétiques chimiques du 1^{er} ordre pour une même température donnée. Les distributions des E_a sont comprises entre 34 et $74 \text{ kcal.mole}^{-1}$ et A est supposée constante notamment pour la génération de H_2O , CH_4 , $\text{C}_x \text{H}_y$ et CO_2 (Burnham et Sweeney, 1989).

Enfin, les principales incertitudes porteront vraisemblablement sur les valeurs de A et de E_a (et donc de k qui intègre les deux).

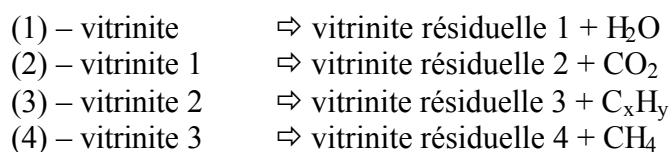
2) Abaques de Karweil modifiés par Bostick (1971)

Ce modèle pionnier correspond à une importante simplification de la simulation mathématique, notamment sur les paramètres A et E_a fixés à des valeurs de $2,27 \cdot 10^{-4} \cdot \text{année}^{-1}$ et $8,4 \text{ kcal.mole}^{-1}$ respectivement, ce qui permet de déterminer aisément T . Elles ont été préalablement calculées à partir d'une étude des variations des teneurs en MV sur des MO provenant de divers forages européens (Allemagne, Ruhr; Angleterre).

La modification de Bostick (1971) est non plus d'assimiler les durées estimées à l'âge du charbon mais plutôt à la durée de houillification et de ce fait, permet donc définir plus précisément les PTME enregistrées par les charbons (Fig. AII.4), mais également et selon les données disponibles, la durée de la houillification.

3) *Modèle cinétique de Burnham et Sweeney (1989)*

Il rentre pleinement dans la catégorie ❸ et se réfère au postulat suivant : l'évolution de la réflectance de la vitrinite est fonction de sa composition chimique définie par les rapports atomiques H/C et O/C et se base sur les 4 réactions suivantes



Les valeurs moyennes des Ea augmentent avec la succession des réactions de (1) à (4). Il s'ensuit l'établissement de séries d'équations aboutissant aux valeurs H/C et O/C (et également Corg) calculées, qui synthétisent la composition de la MO résiduelle pour chacune des 4 étapes.

$$\%Ro = 12e^{(-3,3(\frac{H}{C}) - (\frac{O}{C}))}$$

Les valeurs des rapports atomiques obtenues sont ensuite réinjectées dans l'équation ci-dessus qui prédit la valeur de la réflectance. Des tests de vérifications du modèle ont été réalisés dans différents cas d'étude correspondant notamment à des expériences de maturation artificielle (Saxby et al., 1986) et naturelle (Pollastro et Barker, 1986). Il apparaît que le modèle est cohérent pour une gamme de valeurs de Ro comprises entre 0,3 et 4%.

Nous verrons ultérieurement que ce modèle présente quelques limites non négligeables notamment lorsque les MO sont soumis à des dégradations autres que thermiques, comme les processus d'oxydation, relativement communs dans un bassin sédimentaire. En effet, de tels événements provoquent fréquemment un effet rétrogradant pour les rapports atomiques, clairement visibles dans un diagramme de Van Krevelen, sans que l'on constate pour autant une forte chute de la réflectance (Mathews et Bustin, 1984). D'autre part, ce modèle implique que Ro dépend uniquement de la composition élémentaire de la vitrinite ce qui n'est pas réellement démontré. C'est cependant l'un des modèles les plus complets qui soit et il n'est pas sans rappeler les idées émises par Rouzaud (1984) sur l'évolution de la réflectance suivant sa composition chimique.

4) *La réflectance de la vitrinite comme géothermomètre (VRG) : Modèle de Barker et Pawlewicz (1994)*

Ce modèle qui permet de traduire directement les valeurs de réflectance en PTME (i.e. le "Tpeak" des auteurs) suggère donc que seule la température joue un rôle effectif sur l'évolution de la réflectance. Le temps est donc ici considéré comme un facteur secondaire, et

n'est effectivement pris en compte que comme une durée nécessaire pour que la MO atteigne un équilibre thermodynamique dans des conditions de pression et de température données.

Les calibrations requises pour caler Ro avec le T_{peak} (ou les PTME) sont établies à partir des températures d'homogénéisation d'inclusions fluides primaires et secondaires. Les calibrations sont ensuite comparées avec des systèmes géothermiques naturels mais également avec le modèle de Burnham et Sweeney (1989) décrit dans le paragraphe précédent.

Enfin différentes évolutions de la réflectance existent selon une diagenèse d'enfouissement classique, un métamorphisme / hydrothermalisme voire un métamorphisme de contact affectant la MO. Ici sont présentées les équations de calibration pour (1) la diagenèse d'enfouissement et (2) l'hydrothermalisme :

$$T_{peak} = \frac{(\ln Ro + 1.68)}{0.0124} \text{ pour 1,}$$

$$T_{peak} = \frac{(\ln Ro + 1.19)}{0.00782} \text{ pour 2.}$$

Outre sa simplicité, cette méthode directe de détermination des PTME paraît, de surcroît, se corréler avec celle établie par Disnar (1994, cf. chapitre IV) que nous nous présentons brièvement ci-après. Cependant, cette méthode directe de l'utilisation du paramètre VRG est susceptible de se heurter aux divers obstacles suivants (Barker, 1996) :

- les perturbations géologiques comme les failles, les discontinuités, les perturbations du gradient géothermique (intrusions),
- les imprégnations de bitumes au sein de la vitrinite,
- l'oxydation des vitrinites,
- la qualité des mesures de la réflectance liée aux différents protocoles de confections des sections polies.

5) Modèle basé sur la pyrolyse RE (Disnar, 1994)

Il est nécessaire, dans ce modèle, d'utiliser un paramètre noté T_{min} qui correspond à la température de pyrolyse déterminée à l'amorce du pic S_2 qui constitue le signal d'émission des hydrocarbures détectés pendant la montée linéaire en température du four de pyrolyse. Par hypothèse, à cette température T_{min} doit correspondre l'énergie d'activation E_a de liaisons en voie de craquage au moment où la MO atteignait la température maximale d'enfouissement durant son histoire diagénétique (MPTB, soit PTME en anglais). Il est alors possible d'établir une relation directe entre ces T_{min} et les PTME recherchées, via la valeur de l'énergie d'activation correspondante en considérant la différence des gradients thermiques expérimentaux (généralement 25 ou 30°C. mn⁻¹) et naturels (en degrés par millions d'années). Contrairement au gradient expérimental qui est connu à partir de la loi de chauffe de la programmation linéaire de la température du pyrolyseur, le gradient géothermique, qui se doit aussi d'être exprimé en °C par unité de temps, est estimé en combinant une valeur du gradient géothermique classiquement exprimée en °C par unité de profondeur et une valeur de la vitesse de subsidence. C'est le choix de la valeur du gradient géothermique qui constitue l'un des facteurs limitants principaux de l'utilisation pratique de cette méthode. A ceci s'ajoutent également des problèmes de signification réelle de la valeur de T_{min} en fonction des

variations des facteurs diagénétiques locaux, ainsi que des problèmes de détermination d'ordre graphique (plus le pic est plat plus la valeur du T_{min} est incertaine).

Ce modèle a ensuite été appliqué avec succès sur le forage GPF de Balazuc sur lequel les PTME obtenues par cette méthode s'accordent bien avec les mesures de températures d'homogénéisation des inclusions fluides de calcites diagénétiques (Disnar, 1994).

6) Apport de l'évolution naturelle et expérimentale de la réflectance de la vitrinite

Outre les modélisations, certaines expériences de maturation artificielle fournissent aussi des indications sur le comportement de la réflectance de la vitrinite en réponse à diverses sollicitations thermiques. Les résultats de ces simulations de la diagenèse thermique peuvent être comparés avec les données d'évolution de la vitrinite dans des systèmes naturels.

L'étude de Saxby et al. (1986) porte sur deux séries de maturations artificielles effectuées d'une part sur une torbanite² dont la réflectance de la vitrinite est de 0,66% et la seconde sur un charbon immature brun dont la réflectance est de l'ordre 0,28%.

Les échantillons sont placés dans un système fermé où la montée en température s'effectue de 100 à 400°C à raison de 1°C.semaine⁻¹. L'intérêt est ici de comparer l'évolution de la réflectance d'échantillons vitrinite de R_o initiales différentes (0,28 vs 0,66%) soumises à un même accroissement de température. L'analyse de la figure II.3, qui représente les deux séries de réflectogrammes en fonction de la température expérimentale, suggère les résultats suivants :

Figure II.3 : réflectogrammes du charbon brun (à droite) et de la torbanite(à gauche) selon la température de pyrolyse (empruntée à Saxby et al., 1986)

² une torbanite est essentiellement constituée par des alginites appartenant au groupe des liptinites (Tab AIII.2)

- le Ro croît de façon exponentielle indépendamment de la composition initiale de la MO;
- la température à laquelle la réflectance ré-augmente est fonction du degré de maturité initial de l'échantillon. Par exemple on note une augmentation de Ro dès 150°C pour le charbon brun, en revanche la vitrinite de la torbanite mature ($Ro = 0,66\%$) ne ré-évolue seulement qu'à partir de 250°C. Globalement, à plus haute température on note une réflectance équivalente pour les des deux vitrinites, ce qui suggère une homogénéisation classique de leur composition chimique d'après Burnham et Sweeney (1989).

Outre le fait que cette évolution soit, *a priori*, compatible avec le modèle de Burnham et Sweeney (1989), aucune vérification ne peut être faite grâce à la relation établie par Barker et Pawlewicz (1994) puisque les relations Ro -température de ces auteurs se fondent sur des vitesses de chauffe naturelles très éloignées du gradient de 1°C.semaine⁻¹ enregistré par les échantillons durant cette expérience. Néanmoins, cette évolution observée s'accorde parfaitement avec ce dernier modèle qui souligne le rôle prépondérant de la température sur l'évolution de la vitrinite.

En première approximation, le retard de l'évolution de la vitrinite initialement la plus mature (Fig. II.3) pourrait bien s'accorder avec celui que marquent les vitrinites recyclées (notées II) observées par Dow (1977). Cependant l'examen détaillé de ces divers travaux souligne de grandes différences. En effet, d'après les pyrolyses de Saxby et al. (1986), il faut s'attendre à ce que la vitrinite la moins mature atteigne une valeur de réflectance égale à celle de la vitrinite plus mature pour que, dès ce moment, les deux vitrinites se mettent à suivre une évolution identique (i.e. même réflectance à une même température expérimentale). Autrement dit, les deux vitrinites qui n'ont, *a priori* vraisemblablement pas la même composition initiale, suivent alors la même évolution en fonction de la température. En revanche, la vitrinite II de Dow (1977) évolue, certes beaucoup plus lentement, mais, dès l'instant où elle évolue, sa réflectance est et reste plus forte que celle de la vitrinite primaire (notée I), ce qui est pleinement en désaccord avec les observations de Saxby et al. (1986). De plus, des observations similaires à celles de Dow (1977) ont été faites par Alpern et Cheymol (1978) pour trois familles d'organoclastes prélevées dans un forage du bassin de Paris.

Au total, les vitrinites recyclées (Dow, 1977; Alpern et Cheymol, 1978) montrent toujours le même comportement à savoir que malgré la relation initiale :

$$Ro_{II} > Ro_I,$$

elles débutent leur évolution toujours avant le moment où :

$$Ro_I = Ro_{II}$$

Nous sommes donc amenés à nous interroger sur les raisons de ces différentes évolutions ou divergences d'interprétation.

Hormis le fait que les expériences de Saxby et al. (1986) soient parfaitement en accord avec le modèle de Barker et Pawlewicz (1994), elles s'accordent aussi avec le modèle de Burnham et Sweeney (1989). Ainsi, le fait que les deux vitrinites étudiées par Saxby et al. (1986) suivent, *in fine*, la même évolution impliquerait alors, d'après Burnham et Sweeney (1989), qu'elles aient la même composition chimique. En effet, sachant (1) que la mesure de la réflectance s'effectue systématiquement sur des télocollinites, (2) que la réflectance de ce macéral évolue de façon monotone (Murchinson et al., 1985), (3) que sa chimie est contrainte par le modèle de Burnham et Sweeney (1989), on peut émettre alors l'hypothèse que toutes les MO étudiées dans les différents cas d'études comme celui de Saxby et al. (1986) ainsi que ceux de Barker et Pawlewicz (1994), sont des télocollinites qui possèdent toutes une composition chimique voisine et suivent donc la même évolution quelle que soit leur origine

(Murchison et al., 1985). Autrement dit, le modèle d'évolution de la réflectance, tel que le conçoivent Burnham et Sweeney (1989) ainsi que les relations de Barker et Pawlewicz (1989) ne sont valables que pour des "vitritines" dont l'évolution de la réflectance se confond sur la droite présentée dans la figure II.4 empruntée à Murchinson et al. (1985).

D'une manière plus générale, cette figure suggère que si la réflectance est fonction de la composition chimique du matériau analysé, alors chaque macéral doit subir une évolution de sa composition chimique identique, qui s'exprime par un chemin d'évolution de sa réflectance unique.

Ainsi, les vitritines II de Dow (1977) et d'Alpern et Cheymol (1978) ne sont pas, d'un point chimique, des télcollinites, comme le sont certainement les vitritines I. Ce sont vraisemblablement des vitrodétrinites au sens génétique du terme (Tab. AIII.2), qui appartiennent à un continuum entre les vitrodétrinites et les semi-fusinites et dont leur composition chimique, ainsi que son évolution, tendent à se rapprocher de celles des semi-fusinites. Ces vitritines remaniées, vraisemblablement plus riches en oxygène, possèdent donc une réflectance plus forte que les télcollinites, et ne répondent pas aux différents modèles proposés pour simuler l'évolution de la vitrinite (Fig. II.4).

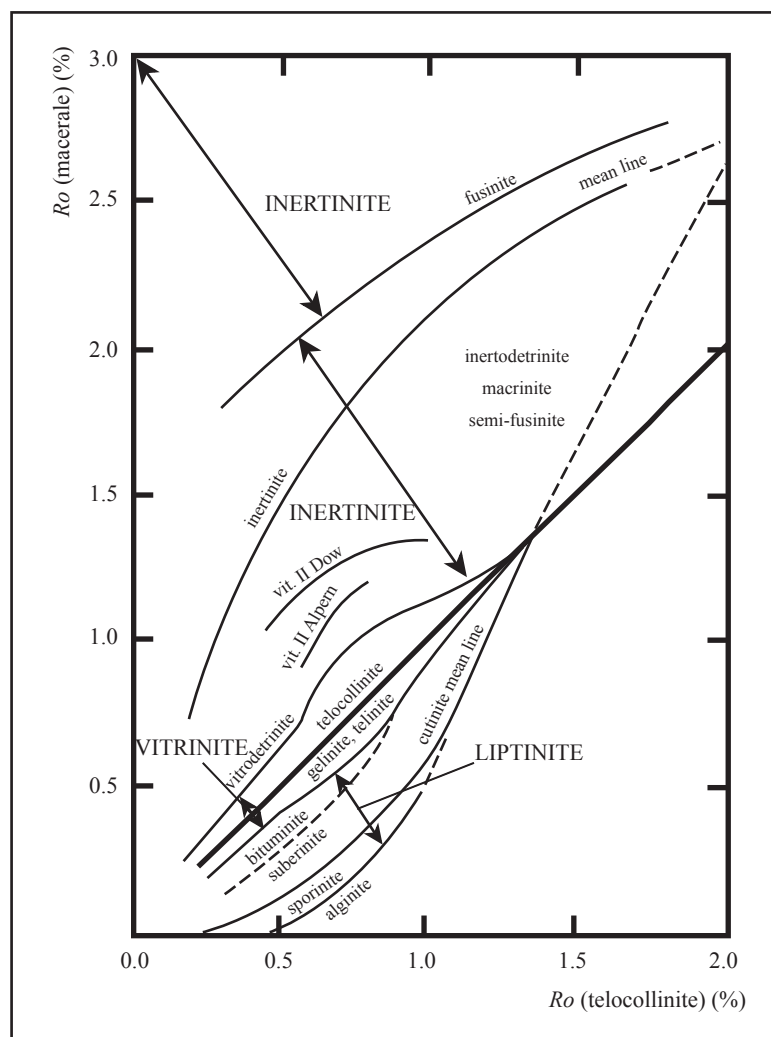


Figure II.4 : évolution de la réflectance des différents macéraux (modifié d'après Murchison et al., 1985)

Ainsi, en théorie, on devrait donc supposer l'existence de tous les macéraux intermédiaires et également la possibilité d'envisager de multiples lignes d'évolution répondant un macéral donné. Néanmoins les caractérisations macérales qui reposent sur des observations microscopiques subjectives ne permettent pas d'établir franchement la nature précise des macéraux, et seul, le suivi de l'évolution de la réflectance permettrait de déterminer précisément à quel macéral nous sommes confrontés.

Pour résumer, chacun de ces modèles présente des incertitudes qui conduisent à des valeurs de PTME approximatives. C'est par exemple le cas pour les abaques de Karweil (modifiés par Bostick, 1971), qui utilisent une forte simplification de la simulation mathématique et pour le modèle basé sur le Tmin (Disnar, 1994), qui nécessite une connaissance de l'histoire géologique et surtout thermique du bassin (subsidence, gradient géothermique). Seul le modèle de Barker et Pawlewicz, (1994) conçoit une relation directe entre Ro et les PTME recherchées. De par, sa forte corrélation avec des systèmes expérimentaux et naturels, le modèle cinétique de Burnham et Sweeney (1989) semble être le plus complet pour simuler la maturation et la réflectance de la vitrinite.

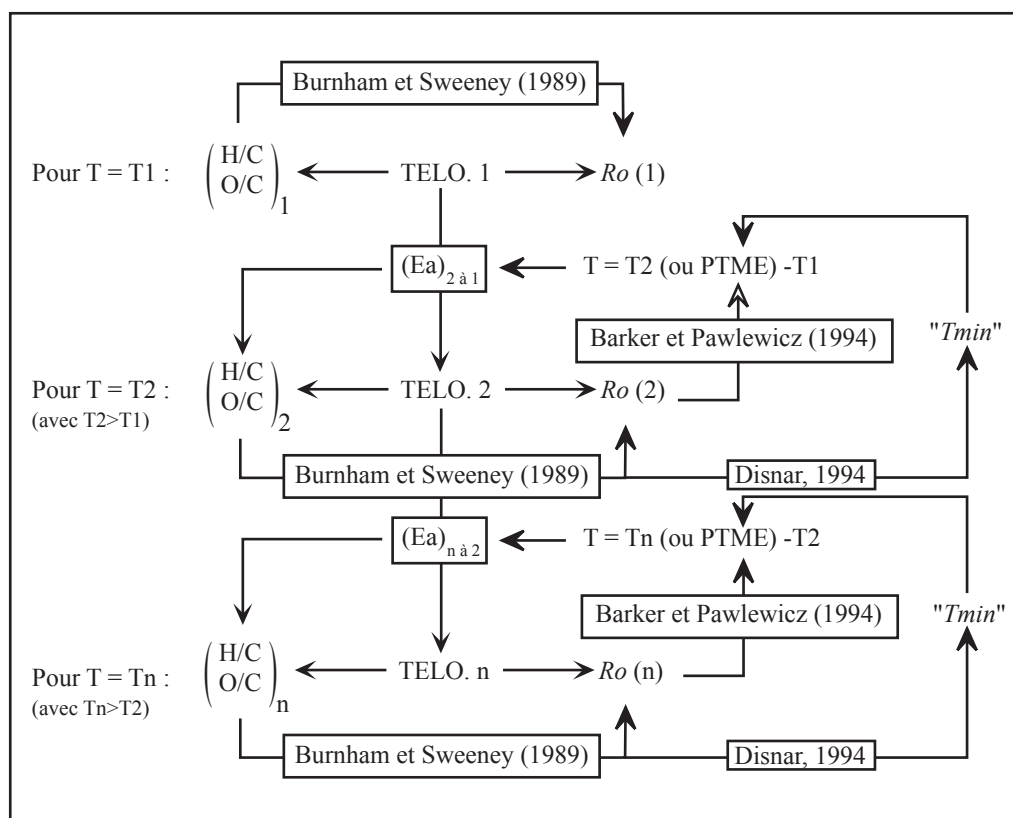


Figure II.5 : relation entre les différents modèles fournissant les PTME (Barker et Pawlewicz, 1994; Disnar, 1994), le modèle cinétique de Burnham et Sweeney (1989) et la simulation mathématique de la transformation thermique de la MO.

D'après, le schéma synthétique (Fig. II.5) qui représente une évolution thermique des télocollinites (notée TELO dans la figure II.5), les différents paliers de température expérimentaux ou naturels (d'après Barker et Palewicz, 1994) peuvent être assimilés à des PTME. Ces températures ou plutôt ces ΔT entre les étapes 1 et 2, contrôlent directement les E_a mises en jeu par le biais de la loi d'Arrhenius. Les réactions correspondantes influencent directement la composition finale de la MO définie par les rapports atomiques H/C et O/C. Le circuit peut être bouclé si on utilise ces rapports pour re-calculer des Ro théoriques qui doivent être comparables aux Ro mesurés (Burnham et Sweeney, 1989). Ainsi, il semble bien que l'évolution de la réflectance dépende directement de celle de la composition chimique qui est fonction de la température à laquelle la MO est soumise. Enfin, indirectement, le modèle établi par Disnar (1994) peut se greffer dans ce schéma notamment si on suppose que les valeurs des E_a , contrôlent directement ou indirectement la forme du pic S_2 de la pyrolyse RE et de ce fait le T_{min} qui permet le calcul des PTME.

Enfin l'ensemble des modèles, notamment ceux qui utilisent la composition de la MO pour suivre son évolution, ne sont adaptés que pour des MO qui ont subi une histoire thermique classique, sans avoir été perturbées par des événements susceptibles d'avoir modifié leur composition. Or, il paraît assez évident que de tels processus - comme des circulations de fluides oxydants - peuvent communément se produire dans des systèmes naturels. Il paraît cependant assez difficile d'inclure la prise en compte de tels événements dans des modélisations. D'autre part, sans que cela ne soit *a priori* rigoureusement démontré, il est possible d'envisager des facteurs, autres que la composition chimique, qui soient susceptibles d'influencer l'évolution de la réflectance. Parmi ces facteurs on peut par exemple envisager certains paramètres mentionnés par Barker et Pawlewicz (1994; II.1.2.4) ainsi que le rôle de la pression. Néanmoins, il semblerait que ce dernier facteur soit surtout susceptible d'exercer son influence sur l'anisotropie des télocollinites définie par la mesure de la biréflectance (Ragot, 1979; Beyssac, com pers.).

Il paraît alors difficile d'envisager que toutes les télocollinites s'inscrivent sur une même droite d'évolution de Ro comme cela est suggéré dans la figure II.4, ce qui, comme cela a été discuté ci-dessus, impliquerait une composition chimique commune pour chaque stade de maturation. Selon cette hypothèse, les incertitudes enregistrées lors des différentes applications du modèle de Burnham et Sweeney (1989) pourraient ainsi simplement provenir de faibles variations de la composition chimique de la télocollinite qui s'inscriraient non pas sur une droite (Fig. II.4) mais dans une étroite bande d'évolution de la réflectance de ce macéral.

II.1.3. Les éléments traces dans les charbons

En premier lieu, nous rappellerons abord quelques règles à caractère général énoncées par Swaine (1990) et Swaine et Goodarzi (1995) qui concernent la distribution des traces dans un échantillon de charbon, suivi par l'établissement d'une classification non exhaustive des modes d'occurrence des éléments traces dans les charbons. Enfin, nous abordons finalement l'incidence que peuvent avoir des processus superficiels comme l'altération supergène, sur la présence et la concentration de certains éléments.

1) Notions de base (Swaine; 1990; Swaine et Goodarzi, 1995)

Il semble qu'il y ait trois modes et/ou stades d'enrichissement de la MO en éléments traces (ET) (Goldschmidt, 1935), (1) pendant la croissance des plantes, (2) pendant les processus de tourbification (diagenèse précoce) et (3) durant les épisodes de minéralisation, autrement dit durant la diagenèse *sensu lato*. Durant le premier stade, la nature et l'enrichissement des ET sont fonction d'une part de l'environnement dans lequel la plante se développe, et d'autre part de sa tolérance pour cet ET. Pour les deux premiers stades, on parlera d'ET hérités et pour le dernier d'ET secondaires. Chaque élément analysé dans un échantillon peut se retrouver associé à la MO mais également à la fraction minérale (MM), ce qui peut s'exprimer de la manière suivante :

$$[ET]_{TOTAL} = [ET]_{ORGANIQUE} + [ET]_{INORGANIQUE} \quad (1)$$

En fait, il est difficile de connaître les parts respectives de l'élément considéré associé à la MO et à la fraction minérale. En effet, même si la MO est considérée comme pure (i.e. avec un faible taux de cendres) elle peut renfermer des micro-inclusions minérales dont la taille varie entre 0,1 et 1 µm et qui ne peuvent être révélées que par une analyse au MEB. En outre, les deux termes de la relation (1) sont fonction de facteurs divers, dont la nature de l'élément, son comportement vis à vis de la MO et plus encore, la nature de la MM ainsi que de sa teneur.

Il existe aussi divers modes d'association à la MO, notamment par complexation (e.g. métallos-porphyrines) ou adsorption (e.g. cas du chlore). En ce qui concerne la complexation, ce processus met fréquemment en jeu des groupes fonctionnels thermiquement instables tels que COOH, OH, SH et NH. Ainsi, ce sont les acides humiques et plus encore les acides fulviques, riches en groupes fonctionnels hétéroatomiques - notamment oxygénés, qui ont le pouvoir de complexation le plus important. La disparition progressive de ces groupes réactifs avec l'augmentation du degré de maturité du charbon doit concurremment provoquer une diminution de la fraction $[ET]_{ORG.}$ de l'équation (1). En outre, la répartition des ET dans les charbons semble également liée à leur composition macéral. Il semblerait notamment que les vitrinites soient particulièrement riches en ET, tant sur le plan qualitatif que quantitatif.

Parallèlement, on doit donc aussi observer une augmentation de la teneur $[ET]_{INORG.}$, appréciée par sa relation avec le taux de cendres du charbon. Autrement dit, pour des charbons de haut rang, dont la teneur en Corg est supérieure à 90% (Van Krevelen, 1981), la totalité des ET doit être liée avec la MM, sauf ceux éventuellement liés par des liaisons assez résistantes, comme les ponts sulfures, voire les ponts ET-C (cas du Germanium).

Enfin, l'évolution générale de ces ET avec l'accroissement de la maturité de la MO ne reste valable que si aucun événement tardif, tel que des circulations de fluides, ne vient altérer la MO et interrompre le cours normal de son évolution diagénétique. En effet, il est bien connu que la MO et notamment les charbons, sont à même de concentrer les éléments traces selon des processus d'oxydo-réduction, de complexation et d'adsorption (Disnar et Sureau, 1990).

2) Distribution des éléments majeurs (EM)

Leur teneur, indépendante du rang des charbons, reflète la variations de la fraction minérale. Par exemple Si et Al sont bien évidemment incorporés dans les silicates, Ca et Mg dans les carbonates et Fe dans des sulfures, voire des oxy-hydroxydes. Certains minéraux

accessoires comme les phosphates et certaines argiles comme les illites peuvent également influencer la distribution des EM (Spears et Zheng, 1999).

3) Facteurs intervenant sur la nature et la teneur des ET

Dans un charbon, la nature et l'occurrence des ET hérités sont gouvernées par de nombreux facteurs tels que : le climat, les environnements de dépôts, la nature des roches du bassin versant, le contexte tectonique, les conditions hydrologiques, le rang des charbons.

Par exemple pour le chlore, sa teneur est d'abord fonction de la présence de dépôts salifères, puis, en cas d'absence de tels dépôts, de la chimie des eaux circulant dans le bassin. Ainsi, à l'instar de cet exemple, le mode ou les modes d'occurrence de chaque ET hérité, notamment organophile, peuvent fournir des informations non négligeables sur les paléoenvironnements de dépôt de la MO.

Pour les ET secondaires, dont l'enrichissement se produit plus tardivement durant la dégradation thermique de la MO, les facteurs importants peuvent être : la nature des roches du bassin versant auxquels les fluides qui circulent dans le bassin doivent leur minéralisation, le contexte tectonique, les conditions hydrologiques, les intrusions d'origine magmatique, le rang des charbons.

4) Affinités des éléments traces

Nous présentons ci-après une compilation des modes d'occurrence des différents ET, réalisée à partir d'une liste non exhaustive de travaux antérieurs. Nous avons notamment mis l'accent sur les éléments traces détectées à partir de l'analyse PIXE (Particle Induced X ray Electron; III.4.4).

éléments	organophiles	chalcophiles	lithophiles	minéraux porteurs et références autres que 1 et 2
F	f		F	fluorite, fluoroapatite, argile
P	f		F	argiles phosphate
Cl	F (adsorption)		f	halogénures
Ti	f		F	oxydes (rutile anatase), illites ^{3,11} , kaol ¹²
V	F (complexation, porphyrine)		F	illites ^{4,11} , xenotime
Cr	f		F	illite ^{4,11} , chromite
Mn	f (porphyrine, COO ⁻)	F	F	carbonates ³ , illites ³ , pyrite ⁵ , pyrite framb ⁵
Co	f	F	f	pyrite ^{5,11} , argiles ^{10,11}
Ni	f	F	f	pyrite ^{6,11} , argile, calcite ¹⁰
Cu	f (adsorption AH, porphyrine)	F	f	(pyrite, chalcopyrite, argiles) ^{3,11}
Zn	f (COO ⁻)	F	f	blende ^{3,5,11} , carbonate ^{5,10} , argile ⁵
Ga	f (porphyrine, OH, COO ⁻)	F	F	pyrite, marcasite, (As)pyrite, argile ^{3,11} colloïde ⁷
Ge	F ^{3,4} (OH, C, complexation, adsorption)	F	f	pyrite ⁵ , (As)pyrite ⁵ , marcasite ⁵

As	f (O)	F	(As)pyrite ^{3,5,6,11}
Br	F ^{3,6} (adsorption)	f	kaolinite ¹⁰
Rb		F	argile ^{4,10,11} , feldspath ⁵
Sr	f ⁶	F	(argile, feldspath carbonate ¹⁰ , sulfate) ⁵
Y	f (complexe)	F	argile ^{4,12} , xénotime ⁵
Zr		F	zircon ⁵ , oxyde, argiles ^{11,12}
Nb		F	oxydes, argiles ^{4,11}
Mo	f	F	pyrite ⁴
Sb	f	F	pyrite ^{4,5,11}
Ba	f ⁴ (COO ⁻)	F	barytine, quartz ¹⁰
La		F	xénotime, argiles ¹⁰
Ce		F	xénotime, argiles
Nd		F	xénotime, argiles ¹²
W	f(pontage)	F	argiles ^{5,10} , carbonates
Au		F	colloïdes ^{7,8} , (sulfates, argile, sulfures, carbonates) ⁸
Pt		F	colloïdes ⁷
Pb	f?	F	galène ⁵ , pyrite ⁵ , orthose ⁵
Th		f	monazite ⁹ , zircon, argile ^{5,9,10,11} , oxyde Fe, quartz ^{10,11} , pyrite ¹²
U	F(complexation, pontage)	f	argiles ¹⁰ , phosphates, zircon, carbonates, pyrite ⁵

Tableau II.1 : mode d'occurrence des éléments traces détectés au PIXE
(f : rarement rencontre; F : fréquemment rencontré)

(1 : Swaine, 1990; 2 : Swaine et Goodarzi, 1995; 3 : Huggins et Huffman, 1996; 4 : Spears et Zheng, 1999; 5 : Deer et al., 1966; 6 : Graham et Robertson, 1995; 7 : Chyi, 1982; 8 : Gayers et Rickard, 1994; 9 : Zielinski et Finkelman, 1997; 10 : Palmer et Lyons, 1996; 11 : Alastuey et al., 2001; 12 : Ward et al., 1996)

L'examen du tableau II.1 confirme la large distribution de certains éléments, liée à leur incorporation dans diverses familles de minéraux. Peu d'ET possèdent une affinité organophile avérée (éléments en gris clair) comme le chlore et le brome mais aussi le bore qui n'est pas mentionné. D'autres éléments (en gris foncé) comme V, Ge et U, sont fréquemment associés à la MO mais peuvent aussi se rencontrer dans certains minéraux. Comme nous l'avons mentionné auparavant, de toute évidence de telles association avec la MO ne sont valables que si la MO analysée est caractérisée par un faible rang (lignite, Sub-bituminous coal). Toutefois, une exception peut être faite pour le germanium qui a la propriété de se fixer par pontage avec le carbone et par conséquent, peut être encore associé à une MO mature comme c'est le cas pour les anthracites de la Mûre dans les Alpes françaises (Becq-Giraudon, com. pers.).

5) Comportements des ET lors de processus supergènes et intrusifs (Goodarzi dans Swaine et Goodarzi, 1995)

On parle d'altération supergène ("weathering" en anglais) si et seulement si ce processus se déroule pendant plusieurs années à des températures inférieures ou égales à 30°C. Ce processus peut se produire durant deux périodes essentielles après la mort des végétaux:

Si l'altération supergène a lieu pendant la diagenèse précoce, elle provoque, par comparaison à une MO non altérée, une augmentation de la teneur en cendres, c'est à dire une augmentation de la proportion de MM.

Selon un concept plus classique, l'altération supergène affecte des charbons exhumés et induit : (1) une disparition des sulfures au profit des sulfates tels que la bassanite (CaSO_4 , H_2O), (2) une perte des ET organophiles (Cl, Br, B) et, (3) proportionnellement à une augmentation des ET associés à la MM. Les résultats 2 et 3 découlent d'une augmentation relative de la teneur en cendres du charbon altéré faisant suite à la mobilisation et au lessivage d'une part importante du Corg. (e.g. 60%; Petsch et al., 2001). Ainsi les variations des teneurs des ET organophiles doivent permettre d'apprécier les progrès de l'altération supergène. On ne peut cependant pas totalement exclure que les fluides de basse température, responsables de l'altération de la MO, puissent exceptionnellement être riches en ET, ce qui pourrait *a contrario*, entraîner un enrichissement progressif de la MO en ces éléments qui dépendra, de la géochimie des eaux.

La matière organique affectée par une intrusion magmatique, ou plus généralement par un corps chaud, se caractérise par une distribution complexe de sa teneur en ET qui varie selon : la géochimie du corps intrusif, la distance [MO-intrusion] et la nature de la MO (porosité, rang, composition chimique de départ, teneur en éléments traces de départ).

Néanmoins, il est possible de dégager les tendances générales suivantes: les éléments associés à la MO voient leur teneur diminuer corrélativement à la diminution de la distance [MO-intrusion] et inversement pour les éléments associés à la matière minérale. Il y a donc un flux intense d'éléments qui voyagent avec les fluides issus du corps intrusif et qui profitent de la porosité de l'encaissant et de la MO et vice versa. Cette imprégnation de fluides riches en ET implique d'une part la genèse de minéralisations au sein de la MO, dont la nature est fonction de la géochimie du fluide, et d'autre part l'action de processus d'oxydo-réduction et de complexation entre certains ET secondaires et la MO. La diminution des ET organophiles hérités peut s'expliquer par le fait que la température élevée du corps chaud provoque une pyrolyse naturelle qui aboutit à une maturation rapide de la MO, et donc une libération des ET organophiles.

Au total, trois modes d'incorporation gouvernent l'enrichissement des ET. Ils se succèdent depuis l'existence de la plante et jusqu'au terme de l'évolution diagénétique qui affecte les charbons tout au long de leur histoire géologique.

La majorité des ET bénéficie d'une double affinité, tant organique que minérale dont les teneurs peuvent être appréciées par la relation 1. Les diverses études réalisées sur les ET dans les charbons montrent clairement qu'il est très difficile de discriminer la part d'un ET associée à la MO de celle associée à la matrice minérale (i.e. les deux termes de la relation 1), notamment grâce à des méthodes indirectes telles que la détermination des minéraux par la DRX. Comme nous le verrons dans le chapitre IV, la méthode PIXE, plus directe, permet de définir la teneur des éléments traces soit dans les macéraux, soit dans la MM.

En théorie, la teneur des ET organophiles devrait être inversement proportionnelle à l'accroissement du rang. Toutefois, Ge lié à la MO par des ponts C-Ge, peut être encore d'affinité organophile même pour des rangs très élevés. Néanmoins il n'est pas exclu d'envisager la possibilité d'incorporation d'ET secondaires au sein de la MO, durant la diagenèse s.l..

Les événements tardifs qui affectent la MO impliquent de nombreuses modifications de l'occurrence et de la nature des ET associés à la MO altérée. L'action de l'altération supergène provoque, *a priori*, une chute des teneurs des ET organophiles au profit de celles des ET liées

à la MM. Dans le cas d'un processus d'altération impliquant un corps chaud, les échanges d'ET sont beaucoup plus complexes et dépendent fortement de la nature de ce corps ainsi que le rang atteint par le charbon au moment où se produit cette intrusion. Il semble que les ET organophiles soient libérés et que la MO s'enrichit ou s'appauvrit en ET hérités liées à la MM et s'enrichit en ET secondaires, dont la nature dépend notamment de la géochimie du corps intrusif.

II.2 Processus d'altération des charbons

Comme nous le verrons dans le chapitre IV, certains charbons prélevés à l'affleurement présentent des modifications non seulement de paramètres de rang comme le T_{max} , mais aussi d'autres paramètres géochimiques globaux notamment parmi ceux issus de la pyrolyse RE6. L'évolution de ces paramètres, présentée plus en détails dans la section IV.3, implique une altération de la MO que nous devons tenter de préciser. Plusieurs pistes s'offrent à nous. L'une d'entre-elles suggère l'action de la température pour expliquer l'augmentation parfois importante du paramètre de rang majeur que constitue le T_{max} . Une autre possibilité amène à envisager l'influence supplémentaire d'un agent oxydant *a priori* nécessaire pour provoquer l'augmentation de l'IO du RE6. C'est d'ailleurs cette double hypothèse impliquant l'action combinée de la température et de l'oxydation que nous avons retenue pour interpréter l'évolution conjointe du T_{max} et de l'IO observée sur un même échantillon (Copard et al., 2000, en annexe).

Afin d'affiner nos hypothèses, il est nécessaire que nous puissions nous appuyer sur une synthèse des conséquences que des processus d'altération oxydatifs et thermiques sont susceptibles d'exercer sur les paramètres que nous avons mesurés. Ceci devrait nous permettre de vérifier si les variations des paramètres que nous avons observées se rattachent à une évolution déjà connue.

II.2.1, Effets de l'oxydation sur les paramètres organiques et sur la pétrographie

L'oxydation naturelle (altération supergène) ou artificielle des charbons, a déjà fait l'objet de diverses synthèses (Berkowitz, 1979; Van Krevelen, 1981). Cependant, l'hétérogénéité chimique et structurale des charbons, ainsi que le nombre et la variété des facteurs (notamment environnementaux) impliqués dans ce processus a nécessairement aussi entraîné la multiplication des publications amenant parfois à des observations contradictoires.. Il convient de souligner que cet intérêt pour l'altération des charbons a notamment été motivé par le caractère néfaste qu'à ce processus sur leurs propriétés industrielles et donc *a fortiori*, sur leur valeur. Enfin, des détails portant sur les conditions des oxydations expérimentales et naturelles ainsi que les matériaux utilisés sont données en annexe (Tab. AII.2-3). Pour les oxydations naturelles, l'évolution avec le degré d'altération oxydative, des différents paramètres mesurés est mentionnée.

1) Influence de l'oxydation sur les paramètres industriels

Les processus d'oxydations, tels que ceux provoqués par l'altération supergène, ont des conséquences néfastes sur les qualités industrielles des charbons notamment leur aptitude à la

cockéfaction (Painter et al., 1980; Kister et al., 1988; Landais et Rochdi, 1993; Martinez et Escobar, 1995; Kruszewska et Du Cann, 1996), ainsi que sur leurs caractères rhéologiques (Wachowska et al., 1973; Painter et al., 1980; Liotta et al., 1983; Mathews et Bustin, 1984; Martinez et Escobar, 1995; Kruszewska et Du Cann, 1996). De tel processus aboutissent également à l'augmentation de l'humidité du matériau (Fredericks et al., 1983; Iglesias et al., 1998).

L'influence de l'altération oxydative sur la teneur en matières volatiles (MV_{daf} %), paramètre de rang fréquemment utilisé par les charbonniers, apparaît controversée. Les premiers stades de l'oxydation seraient plutôt marqués par une baisse légère des teneurs en MV_{daf} (%) (Fredericks et al., 1983; Kruszewska et Du Cann, 1996); en revanche, plus tardivement, on enregistrerait une forte augmentation de ces teneurs (Alpern et Maume, 1969; Fredericks et al., 1983; Marchioni, 1983; Mathews et Bustin, 1984; Iglesias et al., 1998).

2) Facteurs intervenant dans les mécanismes de l'oxydation

Les travaux antérieurs portant sur l'oxydation des charbons ont permis d'établir que (1) la température, (2) la durée de l'oxydation, (3) la composition macéral et (4) la composition chimique initiale du précurseur organique (notamment sa concentration en oxygène), ainsi que (5) le rang du charbon au moment de l'oxydation, étaient des paramètres qui jouaient un rôle majeur sur le contrôle des mécanismes des réactions, de leur cinétique, ainsi que des produits qui en résultent (Albers et al., 1974; Joseph et Oberlin, 1983; Liotta et al., 1983; Landais et Rochdi, 1993; Gerard Zaugg, 1994). En outre, il apparaît que la sensibilité face à l'oxydation est inversement proportionnelle au rang des charbons (Albers et al., 1974).

De nombreux autres facteurs sont aussi susceptibles d'intervenir de façon non négligeable telles que les conditions climatiques (alternances de gel / dégel) et le taux d'humidité (Ingram et Rimstidt, 1984; Martinez et Escobar, 1995). Ces deux facteurs favorisent d'autant plus l'oxydation des charbons que le réseau de fractures initiales du charbon est important. D'autres paramètres opèrent également comme la présence de micro-organismes (Martinez et Escobar, 1995) ainsi que la physico-chimie de l'eau interstitielle. Dans ce dernier cas, on retiendra certains paramètres notamment la teneur en eau présente dans la porosité du charbon et susceptible de produire un effet catalytique ou inhibiteur (Cronauer, et al., 1983; Itay et al., 1989), les variations pH contrôlant la formation de sels de type $COO^- M^+$ (Painter et al., 1980; Martinez et Escobar, 1995) et la pression partielle en CO_2 (Martinez et Escobar, 1995). Les phases minérales peuvent également être impliquées dans ces processus. Elles ont notamment la capacité de catalyser ces réactions d'oxydation (Kister et al., 1988; Martinez et Escobar, 1995; Faure et Landais, 2000). Enfin il semble que la cinétique des réactions d'oxydation soit d'autant plus rapide que la taille des particules oxydées est réduite (Kister et al., 1988; Nugroho et al., 2000). Sur un autre plan, il semble également que les conditions chimiques dans lesquelles sont effectués les prétraitements infligés aux charbons avant leur analyse, comme les attaques acides destinées à détruire la fraction minérale, modifient les produits obtenus (Gethner, 1987).

Ainsi, qu'ils aient un rôle favorable ou plutôt inhibiteur de l'altération, de très nombreux paramètres physico-chimiques, ainsi que différentes conditions environnementales et expérimentales intervenant mises en jeu dans les processus d'altération des charbons, sont susceptibles d'entraîner une grande diversité de conséquences, ce qui explique que différents mécanismes réactionnels aient été proposés par les auteurs.

3) Aspects pétrographiques

NB : pour simplifier, on parlera de franges d'altération positives lorsque les bourrelets d'oxydation possèdent une réflectance supérieure à celle du cœur de la particule affectée et inversement, on parlera de franges ou bourrelets négatifs lorsque ceux-ci présentent une réflectance inférieure à celle du cœur de la particule.

Macroscopiquement, les charbons oxydés possèdent généralement un aspect terne et pulvérulent (Alpern et Maume, 1969; Van Krevelen, 1981). En microscopie optique, divers critères peuvent être retenus pour témoigner d'une altération oxydative des charbons :

- l'accroissement de la porosité (Marchioni, 1983; Ingram et Rimstidt, 1984);
- l'augmentation du relief de la particule altérée (Marchioni, 1983);
- l'apparition d'une microfracturation en bordure de la particule ou au prolongement de fractures préexistantes (Chandra, 1962; Alpern et Maume, 1969; Van Krevelen, 1981; Marchioni, 1983; Lo et Cardott, 1995);
- suite à ces microfissures, des bourrelet ou franges d'oxydations se développent à la périphérie des particules ou autour des ces microfractures (Alpern et Maume, 1969; Van Krevelen, 1981; Ingram et Rimstidt, 1984).

A hautes températures, les bourrelets d'altération peuvent s'avérer soit positifs dans le cas d'une oxydation expérimentale (Alpern et Maume, 1969; Van Krevelen, 1981) ou naturelle (Goodarzi, 1987) soit négatifs, dans le cas d'une oxydation précoce "syndiagénétique" (Copard et al., 2000) ou supergène (Alpern et Maume, 1969; Marchioni, 1983; Ingram et Rimstidt, 1984; Mathews et Bustin, 1984; Lo et Cardott, 1995). Selon Ingram et Rimstidt (1984) et Bend et Kosloski (1993), la moindre réflectance observée en bordure des particules serait liée à la présence de composés humiques se formant à des stades avancés de l'oxydation et qui seraient donc les témoins d'une oxydation de basse température, notamment induite par une altération supergène.

En fait, l'origine de la réflectance des franges est controversée : d'après Robert (1985), la plus faible ou plus forte réflectance de ces bourrelets par rapport au cœur de la particule de vitrinite pourrait dépendre du rang des charbons. Ainsi l'oxydation de charbons matures ($R_o > 1,5\%$) provoquerait des franges négatives, l'inverse survenant pour les charbons de bas rang. Néanmoins l'étude menée par Marchioni (1983) sur des échantillons de charbons oxydés à l'affleurement ou proche de l'affleurement et de réflectance comprise entre 0,47 et 1,54% montre systématiquement des franges négatives. De même, certains charbons affectés également par une altération supergène montrent des franges négatives bien qu'ils affichent une valeur de réflectance proche de 1% (Mathews et Bustin, 1984). Cependant, dans un environnement aride, l'altération supergène peut générer des franges de réflectance positive, ce qui a déjà été observé pour des charbons de réflectance voisine de 1,3% (Nuccio et Johnson, 1988). Il semblerait donc que les franges de réflectance négative sont fonction de la genèse d'acides humiques néoformés qui se forment selon les conditions climatiques. Ainsi dans un environnement aride, il n'y pas de création d'acides humiques et les franges d'altération supergène observées sont de réflectance positive.

Dans le cas d'une oxydation syndiagénétique, le processus chimique avancé résulterait en un blocage de la maturation entraînant un retard de l'évolution de la réflectance des zones périphériques oxydées. Ces bourrelets pourraient être alors considérés comme des écrans thermiques pour la vitrinite (Alpern et Maume, 1969).

Expérimentalement, il semble que l'apparition de ces bourrelets ne soit pas possible dans des conditions ambiantes. En effet, que ce soit pour divers charbons, de réflectance comprise entre 0,7 et 1,2%, soumis à l'altération durant 134 semaines (Kruszewska et Du Cann, 1996) ou que ce soit pour des charbons de réflectance moyenne de 1,5% stockés sur parc pendant 15 mois (Alpern et Maume, 1969), on ne note en aucun cas l'apparition de nouvelles microfracturations et encore moins de franges d'oxydation. En laboratoire, le couple développement / densité des micro fracturations et le couple développement / largeur des bourrelets d'oxydation sont fonctions de la température de l'oxydation et de sa durée (Alpern et Maume, 1969). Pour un charbon flambant (Tab. AII.1), ces mêmes auteurs ont montré, que les microfracturations apparaissent à des températures supérieures ou égales à 170°C pour une durée de 4h suivi par l'apparition des bourrelets 8h après. Pour Bend et Kosloski (1993), les bordures négatives ou positives sont fonction du rang du charbon : à 70°C ils apparaissent négatifs pour des charbons de bas rang et inversement pour ceux caractérisés par un degré de maturité plus élevé. Finalement, et pour une température expérimentale donnée, le réseau de fracturations apparaît avant l'observation des bourrelets.

Au total, il semble établi que l'oxydation supergène amène à la formation de microfracturations caractéristiques accompagnées ou non de franges négatives, à la périphérie des particules ou en bordure de fractures préexistantes. Dans des conditions climatiques favorables, ces franges seraient liées à la présence d'acides humiques néoformés au cours du mécanisme d'oxydation. Cependant, il n'en reste pas moins que leur réflectance positive ou négative demeure assez mal comprise.

4) Comportements des paramètres géochimiques face à l'oxydation

Dans plupart des travaux traitant de l'oxydation naturelle de MO, les rapports atomiques des charbons oxydés montrent une évolution similaire, à savoir une baisse du rapport H/C, et corrélativement, une augmentation du rapport O/C. Dans le détail, la baisse du rapport atomique H/C n'apparaît pas systématique comme l'indique le diagramme de Van Krevelen de la figure II.6 qui regroupe certains données bibliographiques. Ainsi, pour les charbons du Salt Wash (Landaïs et al., 1984) et du district uranifère d'Akouta (Forbes et al., 1988), les MO accusent d'une augmentation du rapport O/C sans diminution du rapport H/C. Une des raisons évoquées est que ces MO ont été soumises à un couplage maturation / oxydation pendant leur diagenèse (Forbes et al., 1988). Elles n'auraient donc, par conséquent, pas subi de "weathering" qui, d'après ces auteurs, se traduit systématiquement par une baisse du rapport H/C. Cependant l'étude de Lo et Cardott, (1995) sur un profil vertical de charbons possédant un T_{max} compris entre 440 et 450°C et indubitablement oxydés à l'affleurement met en évidence une évolution similaire à celles observée par les deux auteurs précédents.

Les paramètres IH et IO fournis par le Rock Eval montrent les mêmes tendances que les rapports H/C et O/C de l'analyse élémentaire, à savoir une perte en hydrocarbures participant au pic S₂ de la pyrolyse RE et un gain en oxygène qui se traduit par une augmentation du signal du pics S₃ (Landaïs et al., 1984; Deroo, 1986; Landaïs et Rochdi, 1993).

L'oxydation provoque également une baisse brutale du rendement de l'extrait organique (Martinez et Escobar, 1995; Gerard-Zaugg, 1994; Landaïs et al., 1995, Faure et al., 1999) dont les fractions s'enrichissent en composés polaires et aromatiques (Gerard-Zaugg, 1994).

L'oxydation supergène s'exprime aussi par une altération des paramètres de rang. La réflectance, lorsqu'elle est mesurée sur les parties apparemment saines des télocollinites, tend à diminuer légèrement dans les charbons oxydés (Alpern et Maume, 1969, Marchioni, 1983, Lo et Cardott, 1995, Kruszewska et Du Cann, 1996). D'un point de vue expérimental, les

études menées par Gentzis et al. (1992) suggèrent que l'évolution de la réflectance est intimement liée au rang des charbons. Plus particulièrement, lorsque les échantillons sont soumis à des températures d'oxydation croissant de 100 et 200°C pour des durées de 30min et 8h respectivement, les charbons de différent rang ($0,42 < Ro < 1,24\%$), enregistrent une augmentation de ce paramètre. A contrario, le charbon le plus mature ($Ro = 1,47\%$) voit sa réflectance diminuer ($Ro < 1,4\%$). D'après ces auteurs cette variation de la réflectance est due à des mécanismes différents qui prennent part dans les processus qui se déroulent dans les charbons oxydés. Pour les charbons de bas rang, les conditions expérimentales amènent directement à la formation d'oxycoal (note page 53) qui impliquent l'élévation de la réflectance. En revanche, pour le charbon le plus mature, le stade d'oxycoal n'est pas encore atteint et la chimisorption qui prédomine provoque la baisse de la réflectance par l'apparition d'acides humiques (Bend et Kosloski, 1993).

Quant au T_{max} fourni par le Rock-Eval, il fait l'objet de certaines controverses. Lors d'une altération supergène, sa valeur tendrait à se maintenir, voire à diminuer très légèrement (Deroo, 1986; Lo et Cardott, 1995) et ce pour des charbons de rang équivalent à HVB. Pour Landais et al. (1984) les charbons peu matures (HVB) de la formation Salt Wash, verraient leur T_{max} augmenter légèrement, dans des cas d'oxydation syndiagénétique les plus extrêmes. Cette même observation a également été effectuée, dans un contexte vraisemblablement similaire à celui du Salt Wash, mais pour des MO légèrement plus matures, avec toutefois augmentation du T_{max} encore plus faible (+10°C; Forbes et al., 1988).

D'autres paramètres comme la concentration en radicaux libres (Anderson et Johns, 1986; Kahn et al., 1988; Clemens et al., 1991) et le $\delta^{13}C$ voient leur valeur augmenter avec l'oxydation croissante (Leythaeuser, 1973; Martinez et Escobar, 1995). Enfin le rendement à l'extraction alcaline augmente sensiblement avec l'oxydation de charbons ce qui suggère ainsi la présence de composés humiques (Lowenhaupt et al., 1982, Landais et al., 1984).

Selon toute vraisemblance, il semble que la réflectance n'évolue pas, ou perd de l'ordre de 10% de sa valeur, lors d'une oxydation naturelle de la MO. Pour simplifier, le T_{max} , et malgré la pauvreté des études mentionnant ce paramètre lors d'une oxydation naturelle de MO, subit une légère diminution dans le cas d'une altération supergène avérée ou une légère augmentation lors d'une oxydation syndiagénétique provoquée par des circulations hydrothermales de basse température. Néanmoins il paraît regrettable que l'ensemble des travaux effectués, et notamment ceux qui mentionnent le T_{max} , sont effectuées sur des MO peu matures systématiquement inscrites dans la fenêtre à huile, soit à des rangs de HVB (Tab.AII.1).

5) Le rapport atomique H/C

Si l'oxydation se traduit bien par une croissance évidente du rapport O/C, le rapport H/C peut lui, soit enregistrer une forte diminution, soit rester stable. Selon Mathews et Bustin (1984), la stabilité du rapport H/C marque les tout premiers stades de l'oxydation et notamment la chimisorption de l'oxygène (II.2.2.4). En revanche, la chute de ce rapport caractérise plutôt des stades avancés de l'oxydation avec notamment la création d'AH alcalino-solubles.

Cependant, l'analyse de la figure II.6 montre que les MO les plus oxydées sont associées à des H/C qui ne varient pas ou peu et dont les valeurs sont comprises entre 0,8 et 1 (Landais et al., 1984). Il en va de même pour les échantillons de Lo et Cardott (1995) ainsi que pour les MO uniquement oxydées par les circulations riches en Uranium (Forbes et al., 1988). De plus, les échantillons faisant l'objet de ces deux études (Landais et al., 1984 et Forbes et al., 1988)

accusent d'une baisse immédiate de l'IH. En revanche, pour les MO plus matures, dont la réflectance est proche de 1% (Fredericks et al., 1983; Mathews et Bustin, 1984), le rapport chute beaucoup plus rapidement voire instantanément. Pour maintenir constant le rapport H/C, il nous faudrait admettre la perte d'un hydrogène pour un carbone. En revanche, pour le diminuer, il est nécessaire de concevoir une libération d'entités moléculaires dont le rapport H/C est supérieur à celui de la MO affectée, et inversement pour le faire augmenter.

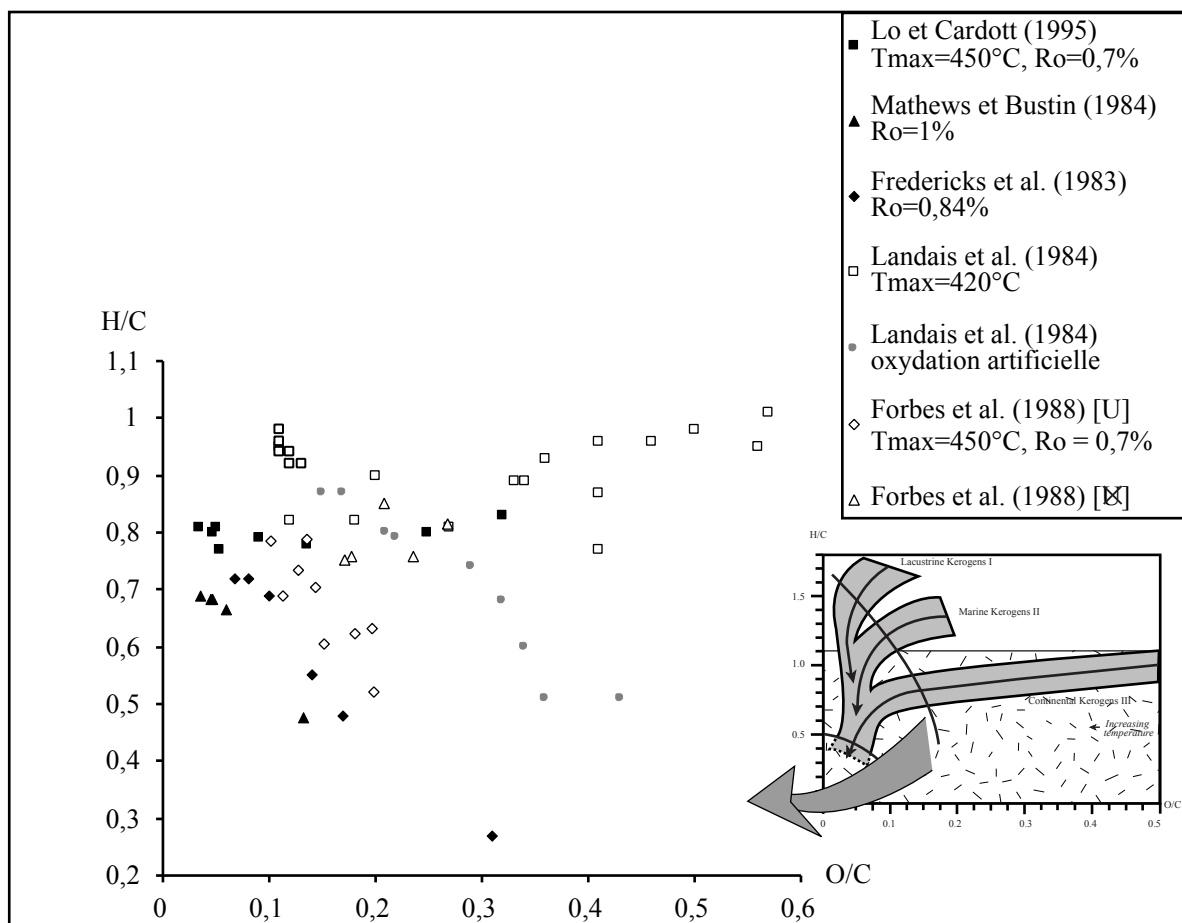


Figure II.6 : diagramme de Van Krevelen regroupant des données de différentes études portant sur l'oxydation naturelle et artificielle de charbons.

Ainsi, concernant la stabilité des rapports H/C de MO peu matures, également accompagnée par une chute des IH, (T_{max} compris entre 420 et 450°C; (Fig. II.6), à la libération d'aliphatiques, principales cibles de l'oxydation (cf II.2.2.1), nous sommes amenés à envisager la libération d'entités aromatiques. En effet la fraction aliphatique est bien trop hydrogénée pour maintenir ce rapport constant ($H/C > 1$). En revanche, si on conçoit une libération d'hydrocarbures aromatiques, dont le H/C seraient inférieurs à celui de l'échantillon de charbon qui est affecté par l'oxydation, alors par compensation, le rapport H/C pourrait être maintenu constant au cours de l'oxydation. En outre, cette "hypothèse" permettrait d'expliquer pourquoi, dans le cas de MO plus matures, ce rapport H/C chute si rapidement (Fig. II.6). Le H/C initial étant relativement faible, la libération d'aliphatiques résiduels associée à celle

d'entités aromatiques dont le H/C serait supérieur à celui de l'échantillon implique nécessairement une chute du rapport H/C de l'échantillon.

A titre d'hypothèse alternative, une des autres raisons possibles serait de suggérer que les MO soient à un stade avancé des réactions d'oxydation qui se caractériserait par un simple gain en oxygène sans perte d'hydrogène (Joseph, 1982; Joseph et Oberlin, 1983; voir aussi IV.2.2.4). Dans ce cas extrême, on note simplement une lente augmentation du rapport O/C conjointement à une stabilité de l'H/C.

II.2.2 Mécanismes mis en jeux par l'oxydation

L'un des outils les plus employé pour suivre les modifications chimiques liées à l'oxydation, et notamment l'évolution des groupes fonctionnels au sein de la structure carbonée, est la spectroscopie infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF; chapitre III.4.1) dont l'assignation des pics est donnée en annexe (Tab. AIII.3). Ici encore, une synthèse des nombreux travaux utilisant cette méthode analytique, fait état d'une grande disparité tant sur la présence que sur l'abondance de tel ou tel groupement fonctionnel lors des mécanismes oxydatifs.

1) Fonctions aliphatiques

Indépendamment de la température d'oxydation, ces fonctions (CH_{ali}) sont les principales cibles de l'oxydation, et ce, de façon non préférentielle (Fredericks et al., 1983; Landais et al., 1984; Anderson et Johns, 1986; Landais et Rochdi, 1993). L'étude de spectres IRTF montre que les bandes caractérisant les CH_{ali} diminuent selon le couple intensité/durée de l'oxydation (Rhoads et al., 1983). Néanmoins, il existe une différence de réactivité entre les groupements méthyles et les méthylènes (Calemma et al., 1988; Michels et., 1993; Gérard-Zaugg, 1994). En effet, ces derniers semblent être les cibles favorites de l'oxydation, surtout lorsqu'ils sont associés à des noyaux aromatiques (Painter et al., 1980; Rhoads et al., 1983; Calemma et al., 1988; Calemma et al., 1994; Clemens et al., 1991), et ce, peut être plus particulièrement lorsque ceux-ci comportent 3, voire 4 cycles (Kister et al., 1988).

Il est cependant à noter que la différence de réactivité entre les méthyles et les méthylènes tend à diminuer avec l'accroissement de la température expérimentale (Calemma et al., 1988). Enfin l'oxydation paraît favoriser (1) la destruction des longues chaînes aliphatiques aux dépens des chaînes courtes (Anderson et Johns, 1986; Pandolfo et al., 1987; Gérard-Zaugg, 1994; Faure et al., 1999) et (2) la libération d'hydrogène aliphatique sous la forme de n-alcanes de faibles poids moléculaires C_{20} (Anderson et Johns, 1986; Martinez et Escobar, 1995).

Enfin, la fraction extractible au chloroforme paraît intervenir dans l'accessibilité de l'oxygène aux sites de fixation. Cette fraction une fois libérée laisserait vacants des sites sensibles à l'oxydation, qui pourraient alors être occupés par des fonctions oxygénées thermostabilisatrices comme les ponts éthers et/ou esters.

2) Fonctions hydrogénées aromatiques / effet sur l'aromaticité

L'oxydation semble s'attaquer aux hydrogènes (ou aux groupements alkyles) portée par des structures aromatiques de faible poids moléculaire comportant 3 ou 4 noyaux (Anderson

et Johns, 1986; Kister et al., 1988). Expérimentalement, l'oxydation favoriserait la préservation des noyaux aromatiques moins substitués en attaquant les sites à un ou deux hydrogène adjacents, ce qui aboutit à une augmentation relative du signal CH_{aro} correspondant aux sites à 3 ou 4 hydrogènes adjacents (Anderson et Johns, 1986, Calemme et al., 1988). Plus particulièrement, pour les molécules à 3 noyaux aromatiques, i.e. anthracènes et des phénanthrènes, Anderson et Johns (1986) prétendent que l'oxydation porterait surtout sur les positions 9 et 10.

En fait, à l'instar des travaux présentés ci-dessous, les pics des différents groupements CH_{aro} observés en IRTF se soulignent par des évolutions fréquemment contradictoires. En effet, lorsque les charbons sont oxydés, leurs intensités peuvent croître avec l'augmentation du rang (Albers et al. 1974) et de la température (Albers et al. 1974; Moschopedis et Speight, 1975; Calemme et al., 1988). Toutefois, il arrive qu'ils puissent également diminuer (Landais et al., 1984; Anderson et Johns, 1986; Landais et Rochdi, 1993) et ce, d'autant plus rapidement qu'ils sont de rang élevé (Gérard-Zaugg, 1994; Landais et al., 1995). Dans ce dernier cas, les hydrogènes aromatiques seraient remplacés par des fonctions oxygénées. Par ailleurs, cette substitution serait attestée par la stabilisation du rapport $(\text{CH}_{\text{aro}}/\text{CH}_{\text{ali}})_{\text{IRTF}}$ accompagnée de l'augmentation des fonctions C=O (Gérard-Zaugg, 1994). Enfin certains travaux suggèrent l'insensibilité des CH_{aro} face à une oxydation expérimentale ou naturelle de basse température, visible notamment sur des charbons de bas rangs (Liotta et al., 1983; Fredericks et al., 1983; Calemme et al., 1988; Kister et al., 1988; Landais et al., 1995). Ceci il n'exclut cependant pas qu'ils puissent être affectés par une oxydation naturelle de longue durée.

L'oxydation peut aussi avoir des conséquences sur l'aromaticité des échantillons. Ainsi, le pic IRTF caractéristique des liaisons C=C (1600cm^{-1}) peut marquer une augmentation relative dans le cas d'une oxydation artificielle (Landais et al., 1991), pouvant être consécutive de la perte des aliphatiques (Michels et al., 1993). Cependant, il semble que l'augmentation d'intensité du pic caractéristique des liaisons C=C aromatiques ne s'accompagne pas d'une migration vers de plus basses longueurs d'ondes, ce qui suggère que le squelette carboné n'est significativement pas modifié (Gérard-Zaugg, 1994). Ce dernier auteur a également démontré que la structure est d'autant plus rapidement thermostabilisée que le rang du charbon est élevé. De plus, l'oxygène aurait, ici, un rôle inhibiteur du développement de l'aromatisation et de la condensation des structures aromatiques. Contrairement à ce qui précède, lors d'une oxydation naturelle diagénétique, les MO enregistreraient plutôt une diminution conséquente du pic des C=C (Landais et al., 1984).

Au total, si l'on considère un charbon mature essentiellement constitué d'entités polyaromatiques arrangées en unités structurales de base ou USB, l'oxydation semblerait porter son attaque sur les hydrogènes situés plutôt à la périphérie du squelette carboné sans perturber réellement la structure aromatique du charbon ou bien affecterait des noyaux aromatiques de faible poids moléculaire. Dans ce schéma général, il semble néanmoins difficile d'inscrire un comportement simple des groupes CH_{aro} .

3) Fonctions porteuses d'oxygène

En l'absence de processus d'oxydation et pour une MO immature, la majorité des fonctions porteuses de l'oxygène sont des hydroxyles alcooliques suivis par les fonctions carbonylées cétoniques, puis des groupes carboxyles et enfin des esters, et éthers porteurs de l'oxygène résiduel (Ogunsola, 1992). Ce même auteur a également montré qu'avec la maturité

croissante, la concentration en carboxyles diminue au profit des carbonyles et de l'oxygène résiduel (Van Krevelen, 1981).

En fait, une revue non exhaustive de la littérature amène à constater qu'il existe de fortes divergences d'opinions tant en ce qui concerne les fonctions oxygénées produites durant des stades transitionnels ou ultimes de l'oxydation, que des mécanismes réactionnels qui les créent. Il est bien connu que l'oxydation des charbons provoque une augmentation des fonctions carbonylées, comme les quinones, les fonctions carboxyliques aliphatiques et aromatiques. Contrairement à Liotta et al. (1983), qui n'ont pas observé de création de nouvelles fonctions carboxyliques, Michels et al. (1993) ont constaté que les matériaux oxydés étaient plus riches en fonctions carbonylées, carboxyliques et en éthers que leur précurseur avec toutefois une diminution progressive des éthers aliphatiques. Paradoxalement, ces fonctions éthers sont détruites assez rapidement alors qu'elles jouent un rôle plutôt thermostabilisateur au sein de la structure carbonée (Landais et al., 1984).

Selon les degrés d'avancement des réactions d'oxydation, on note l'apparition puis la disparition de certaines fonctions oxygénées. Ainsi, les acides carboxyliques et les esters notamment phénoliques, pourraient représenter des stades avancés de l'oxydation (Painter et al., 1980; Rhoads et al., 1983; Calemme et al., 1988; Clemens et al., 1991) ainsi que les hydroperoxydes (Clemens et al., 1991). L'occurrence de liaisons éthers témoigneraient également des stades ultimes de l'oxydation (Joseph et Oberlin, 1983, Martinez et Escobar, 1995). Cependant, si Liotta et al. (1983) envisagent une formation de ces groupes à basse température, Kister et al. (1988) ont suggéré que, contrairement aux esters, ils se formeraient plutôt à haute température.

Si la genèse, à des stades plutôt tardifs des réactions d'oxydation, des fonctions oxygénées présentées ci-dessus semblent faire l'unanimité, il en est pas de même pour les fonctions OH. En réponse à une oxydation, ces groupes, notamment phénoliques, peuvent voir leur concentration augmenter (Albers et al., 1974, Moschopedis et Speight, 1974, Starsinic et al., 1984, Landais et Rochdi, 1993, Martinez et Escobar, 1995). Cette augmentation serait cependant moins rapide que celle des fonctions carbonylées et carboxyliques (Albers et al., 1974). Ces mêmes groupements OH peuvent aussi ne pas être affectés par les processus d'oxydation (Liotta et al., 1983).

Les réactions d'oxydation artificielle impliquent fréquemment la genèse temporaire de peroxydes et d'hydroperoxydes (Mathews et Bustin, 1984; Gethner, 1987, Martinez et Escobar, 1995). Lors d'un processus naturel, elles entraînent aussi la genèse de composés humiques (Albers et al., 1974, Van Krevelen, 1981, Ingram et Rimstidt, 1984, Itay et al., 1989).

Enfin, lors d'une oxydation drastique, la structure du charbon est détruite et il se forme des effluents tels que H_2O , CO et CO_2 , ainsi que de petites molécules solubles dans l'eau (Chang et Berner, 1999). Ce processus pourrait en fait dès l'insertion de l'oxygène au sein de la structure carbonée (Gérard-Zaugg, 1994).

NB : Expérimentalement, la formation d'anhydrides d'acides qui peut se produire à haute température (Anderson et Johns, 1986, Calemme et al., 1988) mais qui n'a certainement aucune signification dans le domaine naturel où l'eau est omniprésente, illustre clairement les limites des simulations expérimentales.

4) Mécanismes suggérés

Les travaux traitant de l'oxydation des charbons ont nécessairement amené à proposer de nombreux mécanismes réactionnels, en fonction des divers paramètres mis en jeu. Les

différences de comportement observées amènent à considérer que l'oxydation ne se résume pas en une seule réaction mais consiste plutôt en une somme de réactions parfois compétitives, l'ensemble étant fortement contrôlé par les conditions naturelles ou expérimentales.

De façon simpliste, les premiers stades de l'oxydation sont fréquemment définis par des réactions de surface qui supposent l'incorporation de l'oxygène par chimisorption (Van Krevelen, 1981, Mathews et Bustin, 1984; Ingram et Rimstidt, 1984, Kister et al., 1988, Itay et al., 1989, Landais et Rochdi, 1993) qui conduisent à la formation de complexes "charbon-O₂". Ultérieurement ces complexes se dégraderaient pour former un "oxycoal"¹ dont la formation serait catalysée par la présence d'eau ou de phases minérales (Van Krevelen, 1981, Kister et al., 1988; Itay et al., 1989). Lors d'une oxydation sévère, cet oxycoal se décomposerait en CO, CO₂ et composés de type humique (Ingram et Rimstidt, 1984, Itay et al., 1989), comme cela a déjà été évoqué ci-dessus.

Dans le détail, et comme cela a été souligné dans le paragraphe II.2.2.1-2, les méthylènes impliqués dans les liaisons entre noyaux aromatiques seraient des sites d'attaque privilégiés de l'oxydation. Un exemple de mécanisme d'oxydation engageant ces groupes est donné dans la figure II.7 empruntée à Rhoads et al. (1983). Dans le cas où seul un méthylène lierait deux noyaux aromatiques, l'oxydation aboutirait alors directement à la formation d'un composé cétonique ce qu'attestent également Kister et al. (1988). En cas de chaîne méthylénique reliant deux noyaux aromatiques, la réaction conduirait alors dans un premier temps à la formation d'aldéhydes, puis d'acides carboxyliques. Ultiment, des esters pourraient se former par estérification impliquant un phénol et un acide carboxylique produits eux-mêmes par l'oxydation de noyaux aromatiques. Enfin, d'autres mécanismes peuvent être également envisagés, ainsi l'oxydation de méthylènes pourrait conduire à la production de composés cétoniques via la formation d'hydroperoxydes (Albers et al., 1974). Ces cétones pourraient se réarranger en esters, susceptibles de se décomposer ultérieurement en acides carboxyliques et composés phénoliques qui formeraient ainsi des composés humiques tels que des acides quinoniques. Dans des stades ultimes, des réactions de condensations pourraient amener à la création de ponts éthers.

L'implication de radicaux libres semble être capitale pour l'initiation (Liotta et al., 1983) et la poursuite des réactions d'(auto)oxydation (Anderson et Johns, 1986; Clemens et al., 1991; Fig. II.8-9). Ici encore, la formation de radicaux implique la participation des méthylènes situés entre deux noyaux aromatiques, ce qui conduit également, à basse température, à la formation d'aldéhydes puis d'acides carboxyliques via une succession de réactions dans lesquelles sont impliqués divers radicaux libres transitionnels portés soit par le C, soit par O (Liotta et al., 1983; Clemens et al., 1991; Fig. II.8). Selon ces auteurs, les acides carboxyliques pourraient se dégrader en hydroperoxydes et esters à fortes températures (150-180°C).

Comme cela été suggéré précédemment, les réactions d'oxydation impliquent également des réactions de condensations/réticulations qui représenteraient un stade ultime des mécanismes de l'oxydation (Albers et al., 1974). En outre, elles seraient favorisées par la perte de groupes alkyles entraînant une augmentation des sites accepteurs d'oxygène (Kister et al., 1988). Ces réactions dépendraient également de la composition initiale du précurseur, déduite du rapport atomique O/H (Joseph, 1982) qui a montré que les ponts éthers prédomineraient dans le cas où les rapports O/H sont faibles tandis que les liaisons faibles hydrogène seraient

¹ oxycoal : c'est un produit formé au stade ultime du processus d'oxydation. Il est généralement caractérisé par des rapports atomiques H/C et O/C voisins de 0,5, voire 0,25 et 0,35 pour des charbons naturels (Joseph, 1982).

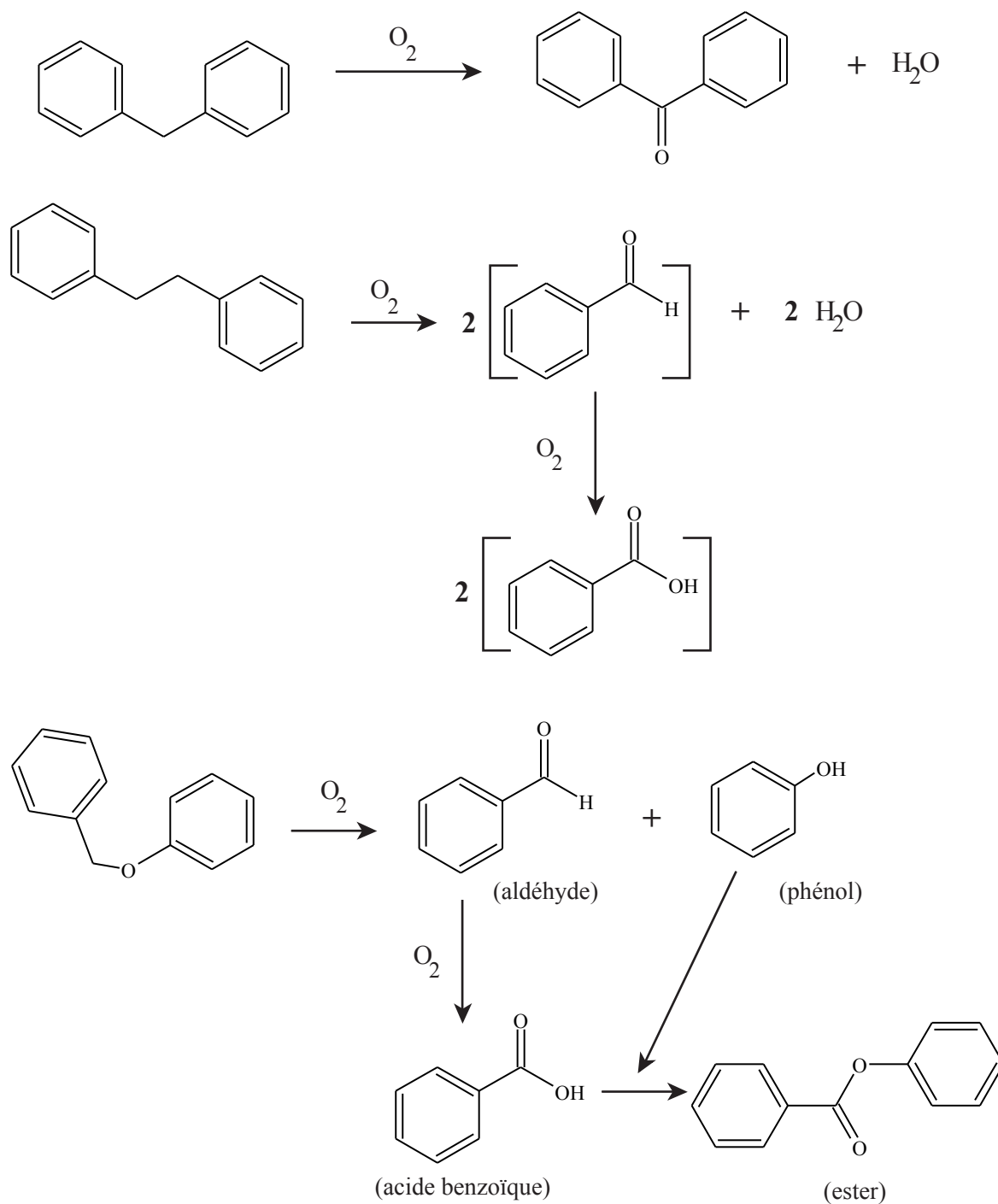


Figure II.7 : mécanisme d'oxydation des charbons d'après Rhoads et al. (1983)
ce modèle favorise l'oxydation sur des sites méthylènes et implique une perte
en hydrogène importante

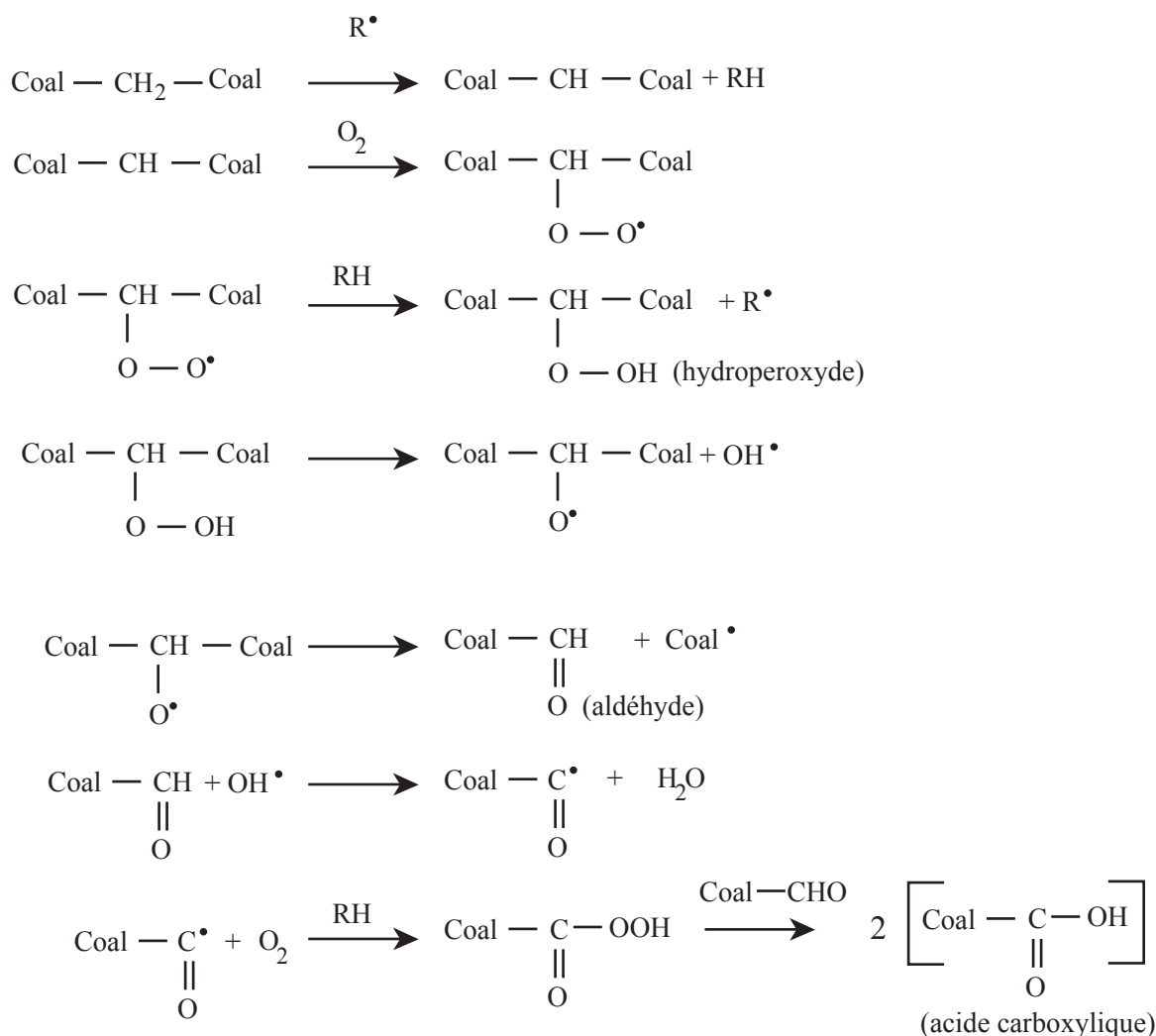


Figure II.8 : mécanisme d'oxydation des charbons d'après Clemens et al. (1991) - ce mécanisme implique la formation de radicaux libres nécessaires à l'initiation du mécanisme de l'oxydation où les processus d'auto-oxydation prennent part - Ce mécanisme est assez proche de celui proposé par Liotta et al. (1983).

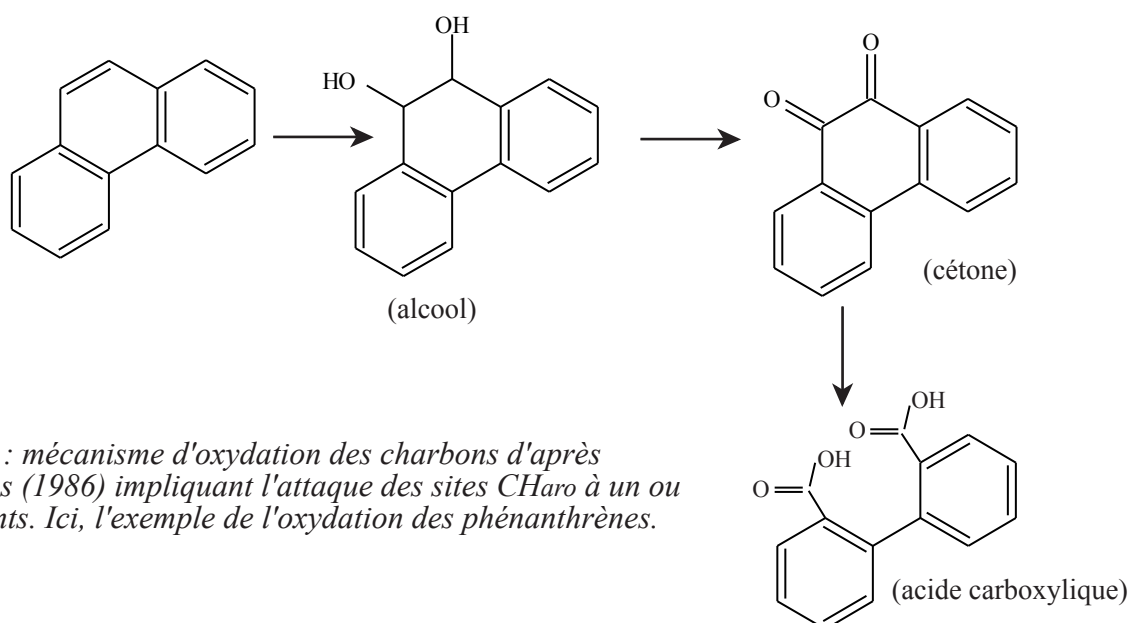


Figure II.9 : mécanisme d'oxydation des charbons d'après Anderson et Johns (1986) impliquant l'attaque des sites CH_{aro} à un ou deux H adjacents. Ici, l'exemple de l'oxydation des phénanthrènes.

la cause principale de la réticulation dans le cas de précurseurs riches en oxygène. Ce rôle réticulant de l'oxygène favoriserait également le rapprochement des USB (Joseph et Oberlin, 1983) et serait responsable de la thermostabilité de la structure (Kister et al., 1993) provoquant ainsi une élévation du T_{max} - élévation qui a été mise en évidence dans les charbons les plus oxydés naturellement de Salt Wash (Landais et al., 1984). Cependant, ces réactions pourraient être contrariées par la présence d'hydrocarbures piégés au sein de la structure carbonée et qui empêcheraient la création de ponts oxygènes (Landais et al., 1995).

Joseph et Oberlin (1983), ont défini trois réactions successives caractérisées par les variations des rapports atomiques O/C et H/C dans un diagramme de Van Krevelen :

- une perte en hydrogène seul, associée à une augmentation de l'oxygène par différence;
- une diminution de l'hydrogène et une augmentation de l'oxygène. Cette étape serait d'autant plus marquée que le rapport $(O/H)_{initial}$ est élevé, ce qui prouve que le chemin d'oxydation est fortement contrôlé par la composition initiale de la MO. Cette seconde étape serait également le siège des réactions de réticulation;
- une lente augmentation de l'oxygène.

Ainsi, l'oxycoâl précédemment défini, serait le produit final de réactions de réticulations qui obéiraient à une cinétique du premier ordre selon des énergies d'activation E_a comprises entre 20 et 40 kcal.mole⁻¹. Selon Joseph (1982) ce mécanisme réactionnel serait mis en jeu, quelle que soit la nature du précurseur et la température expérimentale appliquée. Mais cette simplification ne semble pas faire l'unanimité. Ainsi, selon Calemme et al. (1988) qui se fondent sur la réactivité différentielle des aliphatiques et sur le comportement réactionnel des sites aromatiques, les mécanismes impliqués dépendraient de la température d'oxydation. Cronauer et al. (1983) abondent en ce sens et optent plutôt pour deux stades cinétiques différents à partir des calculs d' E_a : pour une température inférieure à 140°C, la valeur d' E_a mise en jeu ne serait que de 12 kJ/mol mais elle serait de 54 kJ/mol pour une température plus élevée. Selon Rhoads et al. (1983), l'oxydation à 60 ou 140°C pourrait conduire aux mêmes produits, mais avec des cinétiques différentes.

5) Oxydation expérimentale en phase aqueuse

Afin de mieux respecter les conditions mises en jeu lors d'une altération supergène, Chang et Berner (1999) ont procédé à une oxydation en phase aqueuse à des températures de 25 et de 50°C. D'après leurs résultats, la consommation de l'oxygène par unité de surface de charbon et la production de CO₂ sont soumises à des processus cinétiques séparés. Les produits finaux de cette oxydation sont du carbone organique dissous (DOC) et du CO₂ dont la production est proportionnelle au nombre de fonctions oxygénées préexistantes et néoformées. L'énergie d'activation de la consommation de l'oxygène, régie par des réactions de surface, est de l'ordre de 42-44 kJ.mol⁻¹, quelle que soit la température mise en jeu (25 ou 50°C). Il semble cependant que l'élévation de la température permet une incorporation plus rapide de l'oxygène dissous.

6) Etude de l'oxydation naturelle de charbon

Les charbons de notre étude, prélevés à l'affleurement, étant naturellement oxydés, notre attention s'est particulièrement portée sur des travaux effectués sur des charbons altérés dans leur environnement naturel

Les travaux de Fredericks et al. (1983) portent sur l'oxydation naturelle d'un charbon dont la réflectance est de l'ordre de 0,84%. Ce type d'oxydation naturelle et supergène conduit à la perte, non sélective, des composés aliphatiques, un degré de substitution des noyaux aromatiques inchangé, une augmentation des carbonyles et des carboxyles, une production de CO et de CO₂ et à la néoformation de composés humiques. Ici, l'importante diminution des carbones aliphatiques s'expliquerait par l'oxydation de cétones benzéniques, se manifestant par la rupture des liaisons C-C, en acides carboxyliques aromatiques et aliphatiques. Ces derniers composés sont d'ailleurs des constituants importants des substances humiques présentes dans les charbons les plus oxydés.

Painter et al. (1980) ont analysé un profil d'affleurements de charbons (HVB) oxydés. L'attaque prioritaire des méthylènes benzéniques par l'oxygène conduit à des cétones aryle-alkyles. Les autres fonctions porteuses d'oxygène sont *a priori* des carboxylates et des esters. Les auteurs privilégient plutôt des structures résultant de la condensation entre deux hydroxyacides aromatiques en raison de la stabilité du massif OH dans la région 3300 cm⁻¹ :



Ainsi, seuls les fonctions acides portées par des entités phénoliques produiraient des esters, les autres fonctions acides restant libres ou formant des sels selon les conditions de pH du milieu. Il y a donc création de nouvelles fonctions oxygénées tels que les cétones aryles – alkyles (1690 cm⁻¹) et des hydroxyacides aromatiques pontés par des liaisons esters.

D'autres auteurs, comme Mathews et Bustin (1984), suggèrent deux stades majeurs pour rendre compte des processus d'oxydation naturelle de charbons assez matures :

- une chimisorption de l'oxygène avec la création possible de ponts éther, de fonctions acides et de peroxydes / hydroperoxydes;
- la formation de composés humiques alcalino-solubles (AH), notamment d'acides humiques et la libération de molécules de petites tailles.

Concernant les analyses élémentaires, les charbons inscrits soumis à un processus de chimisorption ne se différencient pas de leur homologue non oxydé (Fig. II.6).

7) Conclusions partielles

La diversité des paramètres impliqués dans les processus d'oxydation, l'hétérogénéité des charbons, la variabilité des conditions expérimentales naturelles conduisent donc à des résultats nombreux et parfois apparemment contradictoires sur les mécanismes mis en jeu et sur les produits formés. Néanmoins, cette synthèse suggère bien l'apparition systématique des mêmes fonctions oxygénées mais dans des proportions différentes et à des stades différents des réactions d'oxydation. Ainsi, il paraît difficile, voire impossible, d'espérer reproduire expérimentalement, à des températures même assez modérées, mais avec des durées nécessairement courtes, des processus d'altération supergène se développant à température ambiante et pendant des durées pouvant atteindre plusieurs milliers d'années. Néanmoins, il est tout de même possible de dégager quelques tendances tant en ce qui concerne les conséquences chimiques de l'oxydation que les mécanismes impliqués :

❶ les groupes aliphatiques sont les sites préférentiels d'initiation de l'oxydation, notamment les groupements méthylènes en position benzylique;

② on note un enrichissement relatif en carbones aromatiques lié au départ de l'hydrogène sous forme de n-alcanes de faible poids moléculaire;

③ l'évolution des CH_{aro} paraît extrêmement variable, leur enrichissement serait plutôt consécutif au départ des CH_{ali} , donc relatif;

④ l'oxydation favorise la formation des fonctions carbonylées et carboxyliques, d'esters, d'éthers, ainsi que de radicaux libres, indispensables pour certains des mécanismes envisagés;

⑤ les peroxydes et hydroperoxydes se formeraient dans les premiers stades de l'oxydation mais se décomposeraient rapidement pour produire des fonctions cétoniques, carboxyliques et alcooliques;

⑥ la réactivité des hydroxyles semble très variable, ces fonctions tendent notamment à caractériser des stades avancés de l'oxydation lorsqu'il s'agit en fait de phénols;

⑦ il semble que les produits marquant un stade d'oxydation avancé comporteraient essentiellement des fonctions éthers, esters, carboxylates, hydroperoxydes et anhydrides,

⑧ l'oxydation aboutit à la destruction de la structure du charbon pour former des petites molécules organiques hydrosolubles et des composés humiques, ainsi que des produits résultant d'une minéralisation totale : CO , CO_2 et H_2O ;

⑨ l'oxydation paraît pouvoir être considérée comme une somme de réactions de surface, d'auto-oxydation et de réticulations obéissant à une cinétique du premier ordre, qui peuvent parfois se contrarier.

En nous basant sur les données de la littérature, nous avons tenté de résumer, dans la figure II.10 le comportement des principaux paramètres géochimiques permettant de caractériser une MO soumise à une oxydation naturelle supergène ou syndiagénétique. Cette synthèse est aussi complétée par les informations reportées en annexe dans les tableaux AII.2-3 qui portent notamment sur le degré de maturité et le type de MO oxydée.

D'emblée, on note une lacune de travaux concernant l'oxydation naturelle de charbons matures se situant au-delà de la fenêtre à huile ($Ro > 1,20\%$) et également la rareté des études ayant mis en œuvre la pyrolyse RE pour la caractérisation de ce type d'échantillons. En ce qui concerne les MO immatures ou peu matures, en dépit de différences assez importantes sur le comportement des paramètres de rang, on note quelques points communs à l'ensemble des travaux. Ainsi, et d'une manière tout à fait logique, les Indices d'Hydrogène et d'Oxygène de la pyrolyse RE montrent respectivement une diminution et une augmentation quel que soit le type d'oxydation considéré. Les paramètres de rang tels que les teneurs en MV augmentent systématiquement et la réflectance tend, *a priori*, à diminuer légèrement. Si l'oxydation supergène semble provoquer une légère diminution de la valeur du T_{max} , l'inverse semble cependant se produire lors de processus d'oxydation syndiagénétiques. Dans ce dernier cas, on peut invoquer une formation ponts oxygénés qui confèreraient une meilleure thermostabilité au charbon et entraîneraient ainsi la légère augmentation du T_{max} observée.

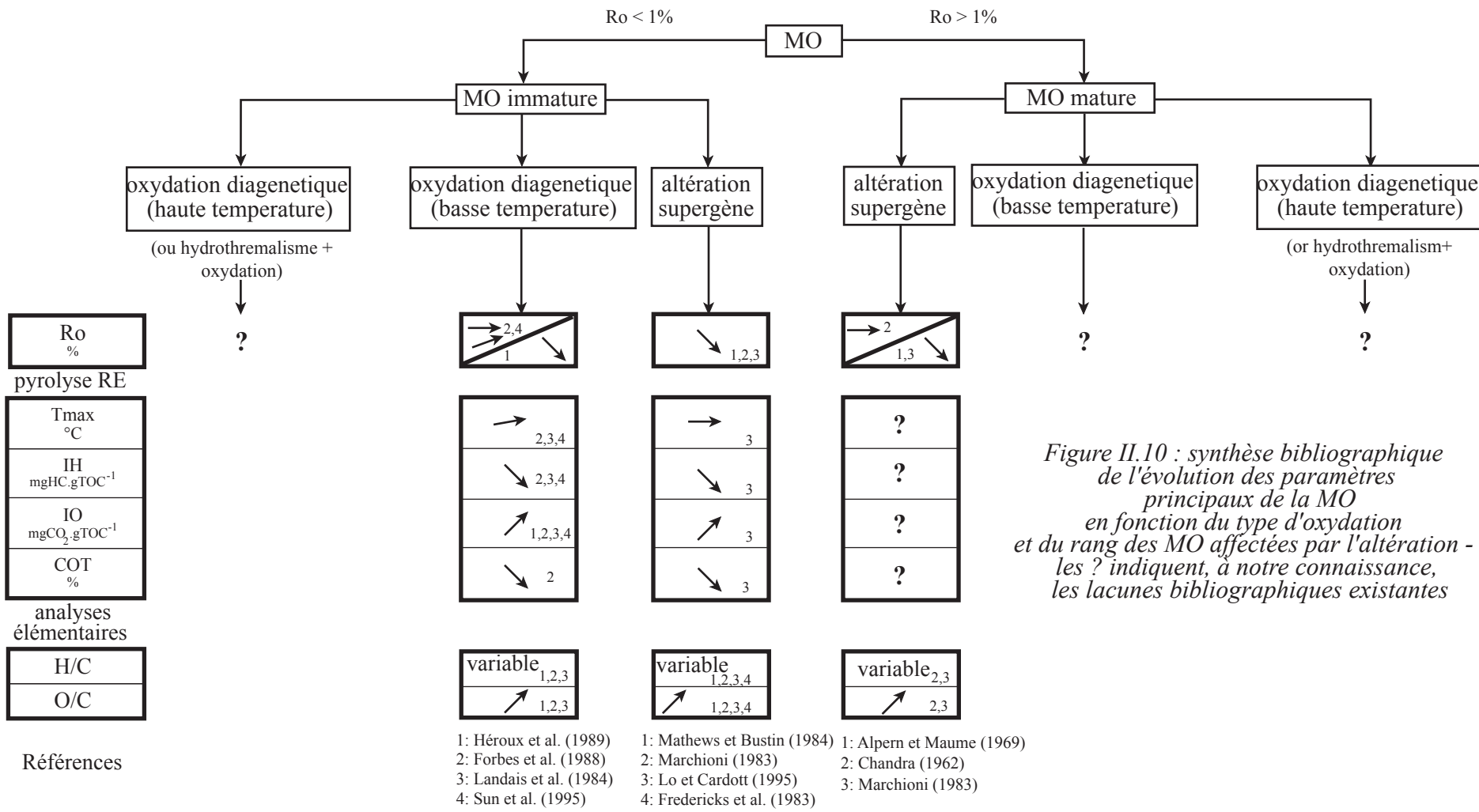


Figure II.10 : synthèse bibliographique de l'évolution des paramètres principaux de la MO en fonction du type d'oxydation et du rang des MO affectées par l'altération - les ? indiquent, à notre connaissance, les lacunes bibliographiques existantes

note : en cas d'oxydation diagénétique intense, les MO immatures peuvent voir leur Tmax augmenter légèrement (e.g. Landais et al. (1984), Sun et al. (1995), Copard et al. (2000))

II.2.3 Altération thermique -hydrothermalisme et volcanisme

Afin de compléter l'étude des différents modes d'altération de la MO, nous nous proposons d'examiner les conséquences que peuvent avoir des événements thermiques de courte durée (à l'échelle des temps géologiques), sur les paramètres organiques que nous avons utilisés dans ce travail. Ces événements peuvent notamment résulter d'intrusions volcaniques ou de venues de fluides hydrothermaux.

1) Effets des intrusions volcaniques

L'intrusion de sills ou de dykes dans des couches de charbons ou de sédiments riches en MO, conduit à diverses modifications d'ordre pétrographique et géochimique. Cependant, ces modifications n'affectent qu'une auréole de contact dont le rayon est équivalent à 0,7 à 3 fois l'épaisseur du corps intrusif (Saxby et Stephenson, 1987; Bishop et Abbott, 1995). Autrement dit les effets de telles intrusions sont essentiellement locaux.

Systématiquement, on note une augmentation très nette de la réflectance (Barker et Bone, 1995; Bostick et Clayton, 1986; Goodarzi et Cameron, 1990; Goodarzi et Gentzis, 1990; Stasiuk et al., 1999). Cette augmentation est apparemment fonction de la température du corps qui peut atteindre parfois plus de 900°C (Goodarzi et Cameron, 1990), avec une montée en température comparable à celle d'une pyrolyse expérimentale, i.e. de l'ordre de 10°C.min⁻¹. En microscopie optique, de telles conditions conduisent à la formation de cokes fortement anisotropes à structures mosaïques et contenant du carbone pyrolytique (Goodarzi et Cameron, 1990). De larges vacuoles de dévolatilisation peuvent également se développer sur les vitrinites qui, parfois, peuvent aussi figer les structures cellulaires.

A l'instar d'une maturation thermique classique (d'enfouissement ou autre), la chauffe provoquée par les phénomènes intrusifs entraîne une diminution des deux rapports atomiques H/C et O/C (Bostick et Clayton, 1986) ainsi que celle des paramètres liés, IH et IO de la pyrolyse RE (Bostick et Clayton, 1986; Georges, 1992). De la même façon, on note aussi un net accroissement du T_{max} (Georges, 1992) et une forte diminution des teneurs en MV (Bostick et Clayton, 1986). Il semblerait cependant que la cinétique d'évolution du T_{max} soit légèrement plus rapide que celle de la réflectance au contact ou à proximité des dykes (Georges, 1992). Ce type d'observation mériterait cependant d'être vérifié sur d'autres cas d'étude, notamment en ce qui concerne les valeurs de T_{max} élevées, très aisément entachées d'erreur du fait de la petitesse des pic S₂ des pyrogrammes correspondants.

2) Effets de l'hydrothermalisme

Les MO, et notamment les charbons, peuvent être affectés par des circulations hydrothermales chaudes dont les effets pourraient être, en première approximation, assimilables à ceux provoqués par une altération thermique classique. Cependant, selon quelques travaux effectués dans un tel contexte (Forbes et al., 1988¹; Harouna et al., 1993; Nedelu, 1998), le comportement des MO n'apparaît pas évident si l'on en juge les évolutions des paramètres caractéristiques de la MO parfois fort différente. Ces différences de comportements peuvent trouver leur origine dans de nombreux facteurs : la composition et la

¹ Pour Forbes et al. (1988), il s'agit des MO prélevés à proximité de la faille, vecteur des minéralisations uranifères, et dont les fluides étaient caractérisés par des température les plus élevées (i.e. proches de 180°C).

structure de la MO, son degré de maturité initial, la nature de son encaissant, la température du fluide incriminé, la géochimie de ce fluide et ses interactions avec le milieu qu'il affecte.

De prime abord, on peut supposer que les paramètres de rang classiques sont susceptibles d'enregistrer la marque du phénomène hydrothermal si la température du fluide est supérieure à celle enregistrée par la MO affectée au cours de son enfouissement (e.g. celle qui peut directement être déterminée par la méthode VRG, Barker et Pawlewicz, 1994; II.1.3.4). C'est selon ce postulat que nous avons tenté de déterminer les températures de mises en place de certaines circulations de fluides imprégnant les MO carbonifères (Copard et al., 2001; IV.3.2).

Un des exemples les moins évident concernant l'évolution des paramètres géochimiques et optiques de la MO face à une circulation hydrothermale est l'étude effectuée par Harouna et al. (1993) sur des charbons nigériens prélevés à proximité de la faille d'Arlit. Cette faille a par ailleurs joué un rôle prépondérant dans la genèse des gîtes uranifères d'Arlit et d'Akouta (Forbes et al., 1988).

Dans ce cas d'étude, le T_{max} a strictement enregistré les effets thermiques de la diagenèse d'enfouissement. En revanche, la réflectance et le rapport H/C ont enregistré de fortes variations qui ne s'accordent en aucun cas avec la différence d'enfouissement des échantillons. Dans le détail, la réflectance de l'ordre de 0,6% des échantillons placés au toit est compatible avec les valeurs de T_{max} . *A contrario*, les valeurs de 1,4% observées au mur de la section sont anormalement forte. Il en va de même pour le rapport H/C qui diminue de 0,71 à 0,56 en 40m. De plus, et comme l'attestent les faibles valeurs du rapport O/C, toute oxydation semble exclue. L'évolution des charbons peut être imputée à des circulations de fluides responsables d'un fort flux thermique au mur des couches de charbon. Selon le modèle de Barker et Pawlewicz (1994), les vitrinites, de faible réflectance (0,6%), auraient enregistré une paléotempérature voisine de 95°C, limite de température que le fluide incriminé doit franchir pour modifier la réflectance. Pour le R_o maximal enregistré (1,4%) et d'après la relation établie par ces mêmes auteurs pour des contextes hydrothermaux, les températures atteintes seraient proches de 195°C, ce qui s'accorde bien avec les données microthermométriques déduites de l'analyse d'inclusions fluides (175-180°C; Forbes et al., 1988).

Au total, l'hypothèse proposée par les auteurs est d'envisager une venue hydrothermale précoce affectant ces charbons. En pareil cas, les bitumes nouvellement produits subiraient, au cours de la diagenèse d'enfouissement, des réactions de polycondensations de telle sorte que le T_{max} enregistré reflèterait une simple altération thermique liée à cet enfouissement. Les indications différentes de rang fournies par la réflectance et le T_{max} sembleraient, quant à elles, provenir d'un différentiel de cinétique d'évolution de ces deux paramètres.

Ainsi, selon cet exemple qui illustre pleinement les nombreux facteurs intervenant dans les interactions fluides / MO, il apparaît donc assez clairement que les interprétations sur les modifications engendrées par de tels fluides hydrothermaux ne sont pas nécessairement immédiates voire parfois même contradictoires avec d'autres études, notamment celles de Disnar et al., (1997) qui ont montré qu'un claste de MO avait enregistré une augmentation de T_{max} sans élévation de la réflectance sous l'action d'une possible venue hydrothermale – nous reviendrons ultérieurement sur cet échantillon.

Un autre exemple, plus spectaculaire, a été apporté par les charbons affectés par des circulations chaudes, responsables de la genèse des gisements d'or de Roumanie (Nedelu, 1998). Le processus aboutit ici à la genèse d'un coke naturel anisotrope et de carbone pyrolytique. Les fluides incriminés qui se caractérisent par des températures comprises entre 250 et 300°C ont provoqué une élévation de la réflectance de la vitrinite jusqu'à 3%. Cette correspondance température – réflectance s'accorde avec la relation de Barker et Pawlewicz

(1994) qui suggèrent une température de 293°C pour des vitrinites affichant des $Ro = 3\%$, en contexte hydrothermal. En revanche, si les températures sont de l'ordre de 100-150°C, la réflectance de la vitrinite ne montre aucun changement, ce qui montre bien l'importance du seuil de température à franchir pour permettre l'évolution de la réflectance (Nedelu, 1998).

3) *Conclusions partielles*

Il semble que l'évolution des paramètres géochimiques classiques de la MO soit relativement simple dans un environnement strictement thermique impliquant uniquement l'effet de la température, comme c'est le cas dans un contexte intrusif. Cependant, des complications peuvent survenir, notamment au niveau du contact entre le corps intrusif et le MO.

En revanche, il apparaît que dans le cas de circulations de fluides chauds hydrothermales, le comportement de la MO affectée n'est pas si évident à analyser et aucune règle générale peut être établie. Outre le rang des MO soumises à ces fluides, les nombreux facteurs impliqués dans les interactions entre les fluides et la MO constituent l'une des raisons possibles de ces difficultés. A ces facteurs s'ajoutent également les mécanismes se produisant au sein même des MO, tels que la genèse de pyrobitumes qui semble modifier fortement les réponses des paramètres globaux issus de la pyrolyse RE.

Dans les deux exemples que nous avons examinés, les paléotempératures, fournies par les vitrinites, établies à partir du modèle proposé par Barker et Pawlewicz (1994; équation n°2, II.1.3.4) s'accordent avec celles déterminées à partir des données microthermométriques. Cependant, on ne peut exclure que des événements géologiques puissent également perturber la réponse de ce paramètre de rang, notamment ceux décrits par Barker et Pawlewicz (1994).

METHODES D'ETUDES

Les différentes méthodes d'études mises en œuvre au cours de ce travail couvrent un assez large domaine, de la microscopie optique, aux analyses géochimiques globales, en passant par des méthodes spectroscopiques ainsi que des procédures industrielles de caractérisation des charbons. Diverses méthodes expérimentales évoquées à la fin de ce chapitre comprennent notamment aussi une extraction de composés alcalino-solubles, un dispositif d'oxydation artificielle et des techniques de déconvolution de courbes, toutes appliqués durant ce travail. Pour certaines méthodes présentées, le lecteur est invité à se rendre aux annexes correspondantes AIII.n, dans lesquelles des compléments information sont apportés. Ces annexes comportent également un tableau récapitulatif des échantillons analysés et des différents traitements qui leurs ont été appliqués (Tab. AIII.1).

III.1 Microscopie optique

Ces méthodes concernent essentiellement la mesure du pouvoir réflecteur de la vitrinite (notée R_o) exprimé en %, et une analyse macérale adaptée à la fois aux matériaux analysés et à l'objectif de ce travail.

III.1.1 Pouvoir réflecteur de la vitrinite

La signification du pouvoir réflecteur de la vitrinite ainsi que les caractéristiques de ce macéral sont présentés en annexe (A.III.1.1-2). Il s'agit d'un des paramètres de rang les plus classiques des matières organiques d'origine terrestre (Teichmüller, 1958, Alpern, 1967, Robert dans Kerogen, 1980). Les mesures du pouvoir réflecteur de la vitrinite (R_o exprimé en %) ont été réalisées sur différentes préparations dépendantes de la nature des échantillons et de leur teneur en Carbone organique (Corg.). Ces préparations peuvent être des sections polies d'échantillons en grains, des sections de roches brutes ou des concentrés densimétriques réalisés afin de séparer la phase organique de la phase minérale.

Les mesures, effectuées selon la méthode standard élaborée par l'"International Comity of Coal Petrology" (ICCP, 1993), ont été obtenues avec un microscope photonique, d'abord de type LEITZ MPV III, puis plus récemment, à l'aide d'un LEICA DMR XP. Ces appareils tous deux équipés d'un monochromateur et d'un photomètre émettant un faisceau monochromatique de longueur d'ondes égale à 546nm. Les fractions vitrinitiques, dont le pouvoir réflecteur a été étalonné avec un minéral standard ($R_o = 1,234\%$) ou un diamant ($R_o = 5,23\%$), ont été observées avec un objectif de 50X, sous immersion d'huile. Au moins 100 mesures de réflectance sont nécessaires afin d'acquérir une valeur moyenne représentative de l'échantillon. La dispersion des valeurs peut alors être appréciée grâce à l'écart-type de la distribution des mesures (exemples de réflectogrammes : Fig. AIII.2). Cependant, notamment avec des échantillons ayant fait l'objet d'une oxydation artificielle ou lorsqu'ils ne contenaient pas suffisamment de matière organique, il ne nous a pas été possible d'atteindre les 100 mesures de réflectance.

III.1.2 Analyse macérale

Les différents macéraux communément rencontrés dans les charbons sont mentionnés dans le tableau AIII.2 et leur description est donnée en annexe A.III.1.2. Certains échantillons ont fait l'objet d'une analyse macérale effectuée sur 500 points, sur des préparations en grains. Dans le cas présent, cette analyse s'est écartée de celle classiquement réalisée par les pétrographes organiciens par le fait qu'elle a pris en compte non seulement les macéraux des charbons mais aussi la fraction minérale observée. En outre, les marques d'oxydation observées sur les particules de charbon étudiés (microfissures ou microfractures) ont également été répertoriées en tant que classes, à l'image des macéraux véritables. Un microscope photonique émettant une lumière incidente blanche et une excitation ultra-violette sont requis et le comptage s'effectue en se déplaçant d'un incrément prédéfini.

III.2 Méthodes industrielles

Elles portent sur la mesure l'indice des matières volatiles (sur matériel sec et sans cendres), le taux de cendre et l'humidité. Ces analyses, réalisées au centre de pyrolyse de Marienau, ont été effectuées afin de comparer l'évolution de ces paramètres entre les échantillons oxydés et non oxydés, notamment pour des prélèvements effectués sur le même affleurement.

III.2.1 Indice des matières volatiles ("sur sec et sans cendres"; Norme M. 03-004 – 1974).

Les matières volatiles des charbons correspondent à une phase gazeuse en partie condensable (résines, H₂O vapeur) et à son complément incondensable (CO₂, CO, H₂, hydrocarbures).

L'indice % *MV* est en fait la perte de masse exprimée en pourcentage pondéral, déterminée après pyrolyse de l'échantillon à 900°C pendant 7 minutes, sous atmosphère inerte et en présence de charbon de bois (méthode du double creuset, CODETEC et CERCHAR, 1983). Cet indice tend à diminuer avec l'accroissement du degré de maturité thermique de l'échantillon analysé. A l'instar du pouvoir réflecteur de la vitrinite (*Ro* %) et pour des valeurs inférieures à 35%, c'est un paramètre de rang très utilisé dans le milieu industriel. Un tableau de correspondance donné en annexe permet aisément de relier ces deux paramètres (Tab. AII.1).

III.2.2 Taux de cendres (Norme M. 03-003 – 1962)

La teneur en matières minérales des charbons s'évalue à partir du taux de cendres, exprimé en pourcentage pondéral. Cette teneur peut être appréciée uniquement par défaut avec une erreur de 10 à 12% en raison de la perte des constituants volatils de la fraction minérale (i.e., eau d'hydratation des argiles et des sulfates, CO₂ des carbonates, soufre des sulfures...) durant la manipulation.

L'échantillon sec est calciné à l'air et chauffé dans un four maintenu à 815°C jusqu'à ce que le poids soit constant.

III.2.3 Humidité totale (Norme M. 03-002 – 1973)

L'échantillon est placé dans une étuve ventilée à 110°C jusqu'à ce que le poids soit constant. Cette humidité totale englobe l'humidité superficielle, retenue par les forces de tension superficielle et l'humidité de rétention retenue par adsorption dans la porosité du matériau.

III.3 Méthodes géochimiques

III.3.1 Pyrolyse Rock-Eval 6®

Cette méthode qui réalise une caractérisation géochimique globale et rapide de la MO d'échantillons de roches sédimentaires, a été mise au point à l'Institut Français du Pétrole (IFP) (Espitalié et al., 1977, Espitalié, 1985). Elle est appliquée en routine en exploration pétrolière.

Le principe de cette technique consiste en une analyse quantitative des composés hydrocarbonés et oxygénés (CO_2 , voire CO pour le RE6; cf. infra) libérés durant la pyrolyse programmée de la MO des échantillons analysés, puis de l'oxydation du résidu carboné de pyrolyse.

Pour la présente étude, nous avons utilisé le Rock-Eval 6 ou RE6 (Lafargue et al., 1998), qui diffère des précédents modèles, entre autres, par la mesure du CO délivré par la MO. Cet appareil permet également de déterminer la teneur en Carbone minéral ($\text{C}_{\text{min.}}$) des échantillons par la prise en compte des quantités de CO_2 libérées par la dégradation thermique des carbonates, durant la pyrolyse comme pour la sidérite ($<400^\circ\text{C}$) et la dolomite, et/ou durant l'oxydation comme pour la calcite ($>700^\circ\text{C}$). Durant la pyrolyse, à partir de 500°C , la mesure du CO permet de déterminer la part de ce composé formée par le biais de la réaction de Boudouard ($\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2 \text{CO}$) et qui est en fait à comptabiliser avec le CO_2 (Lafargue et al., 1998).

Les températures maximales de pyrolyse (750°C) et d'oxydation (850°C), nettement plus élevées pour le RE6 que pour les RE2 et RE3, améliorent les possibilités d'analyse des MO d'origine terrestre, et plus particulièrement en fait de celles qui ont atteint un rang élevé. Outre la possibilité offerte, en pyrolyse, d'apprécier des degrés de maturité élevés très évolués via le T_{max} , la meilleure oxydation du résidu carboné réalisée à haute température permet d'obtenir des valeurs de COT plus précises. Cependant, afin que nos valeurs COT soient comparables à celles fournies par différents travaux antérieurs auxquels nous faisons référence dans le corps du mémoire, nous avons volontairement fixé les températures maximales de pyrolyse et d'oxydation, respectivement à 650°C et 700°C .

L'intégration entre certaines bornes de température, des courbes d'émission des composés libérés durant les phases de pyrolyse et d'oxydation, permet de déterminer les principaux paramètres fondamentaux suivants :

1°) durant la pyrolyse, sous atmosphère inerte (Fig. AIII.4) :

- S_1 : composés hydrocarbonés libres présents dans l'échantillon avant pyrolyse, et désorbés durant le palier de température initial (classiquement, 300°C) ;
- S_2 : composés hydrocarbonés formés par craquage du kérogène et libérés progressivement durant la montée de température du four (classiquement à 25°C.mn^{-1}) ;
- S_3 et S_3' : CO_2 et CO libérés progressivement durant la montée de température du four. L'intégrale de ces courbes du début de l'analyse respectivement jusqu'à 400 et 500°C permet de déterminer les parts des deux composés analysés effectivement attribuables à la décomposition de la MO.
- T_{peak} , la température au sommet du pic S_2 , et T_{max} la même valeur diminuée de 40°C , à des fins de comparaison avec les mesures réalisées avec les précédents modèles de pyrolyseurs.

2°) durant l'oxydation (sous air) :

- S_4 et $S_{4'}$: CO_2 et CO libérés progressivement durant la montée de température du four. L'intégrale du début et de la fin des courbes de part et d'autre d'une borne de température fixée permet de déterminer les parts des deux composés analysés attribuables à la MO (S_{4a}) et aux carbonates.

Ces divers paramètres de base sont ensuite utilisés par l'appareil pour déterminer les valeurs des paramètres analytiques recherchés, soit principalement T_{max} , l'Indice d'Hydrogène IH, les Indices d'Oxygène (IO_{CO} , IO_{CO_2} et IO_{RE6} , la teneur en Carbone Organique Total COT et le Carbone minéral C_{min} . Les principes des calculs sont présentés en annexe III.3.1.

Il est à noter que la part IO_{CO} dans le calcul de IO_{RE6} , étant assez négligeable, une comparaison directe peut être effectuée entre IO_{RE6} et les IO produits par les pyrolyseurs RE2 et RE3.

III.3.2 Analyse Élémentaire

Certains de nos échantillons ont fait l'objet d'analyses élémentaires C, H, O, N et S. Ces mesures ont été réalisées au Centre de Pédologie Biologique (CPB), à Vandoeuvre-les-Nancy. Les données obtenues ont, entre autres, permis la détermination des valeurs des rapports atomiques H/C et O/C. La confrontation classique de ces deux rapports (Fig. AII.3) dans un diagramme, dit de Van Krevelen, amène à l'individualisation des 3 types principaux de MO (lacustre, marine, terrestre), leur évolution diagénétique et éventuellement leur état d'oxydation (Van Krevelen, 1961). Enfin ces deux paramètres peuvent respectivement être corrélés aux IH et IO de la pyrolyse RE6.

Les principes de cette méthode de dosage sont présentés en annexe III.3.2.

III.4 Méthodes spectroscopiques

III.4.1 Micro-InfraRouge à Transformée de Fourier (micro-IRTF)

La spectroscopie IR est fréquemment employée pour identifier les fonctions chimiques constituant un matériau (Robin, 1975; Rouxhet et al., 1980). Sachant que la composition de la MO varie en fonction de son degré d'évolution et de son type originel (Van Krevelen, 1981), cette méthode permet d'apporter des informations non négligeables sur l'origine de la MO et le stade d'évolution thermique qu'elle a atteint.

Dans le cadre de cette étude, nous avons appliqué cette méthode afin d'étudier les modifications chimiques apportées par l'oxydation naturelle constatée sur certains des charbons analysés, notamment sur ceux caractérisés par une anomalie positive T_{max} / IO. Afin de mieux apprécier une comparaison a été effectuée avec des échantillons appelés références (cf intro. chapitre V), non oxydés et qui présentent un T_{max} cohérent avec la réflectance de la vitrinite.

L'analyse fonctionnelle de nos échantillons a été réalisée à partir des spectres micro-FTIR effectués au laboratoire du CRSCM du CNRS d'Orléans désormais rattaché à l'ISTO. Les spectres ont été obtenus en mode transmis, à partir d'un appareil Nicolet 760-Magna FTIR équipé d'un microscope à objectif x20, en utilisant un détecteur MCT refroidi à l'azote liquide et une séparatrice KBr. Cette séparatrice permet d'exploiter une gamme de spectres allant de 4000 et 400 cm^{-1} qui sont acquis avec une accumulation de 80 "scans", selon une résolution de 4 cm^{-1} .

Les particules de MO analysées possédaient un diamètre 40 μm et ont été traversées par un faisceau d'un diamètre de 100 μm . Elles ont ensuite été déposées sur une pastille de sel. L'acquisition du spectre du charbon a été réalisée en soustrayant le spectre du sel. L'épaisseur des échantillons soumis à la micro-IRTF étant incertaine, nous avons opté pour l'utilisation de rapports d'aires des différents pics afin de procéder, si possible, à des confrontations avec d'autres paramètres géochimiques de la MO (cf. chapitre V). Enfin l'ensemble des échantillons analysés par cette méthode avait préalablement été déminéralisé selon le protocole classique (HCl, HF, Durand, 1980) afin de ne pas avoir d'interférence avec la fraction minérale.

Les zooms réalisés durant cette étude sur des portions de spectres IR ont été effectués à partir d'une ligne de base automatique du logiciel OMNIC[®], développé par Nicolet, et effectués à la même échelle pour une figure donnée. Ce logiciel permet également de s'affranchir automatiquement des perturbations liées à l'eau et au dioxyde de carbone en procédant à une soustraction directe entre le signal de ces deux composés avec celui de la MO analysée.

Enfin, l'assignation des différentes bandes spectrales est dans les différents tableaux présentés en annexe (Tab. AIII.3a,b,c).

III.4.2 DRX

L'analyse par diffraction des rayons X "DRX" a également été effectuée au laboratoire du CRSCM du CNRS d'Orléans (ISTO) par M. F. Muller. La DRX est une des méthodes les plus directes pour obtenir des informations le degré de cristallinité des minéraux. Dans notre cas et bien que les MO soient peu ou mal cristallisées, l'empilement de feuillets aromatiques, qui s'expriment d'autant mieux que le rang du charbon est élevé, peut tout de même être considérés comme un état "cristallin" ou plutôt mal cristallisé (Hirsch, 1954; Van Krevelen, 1981). De ce fait, un rayon incident, d'angle θ , dit de Bragg, et de longueur d'onde connue (λ), peut être diffracté selon un angle 2θ , par des plans aromatiques (Fig. AIII.5). On notera que ces plans peuvent être considérés comme des plans réticulaires appartenant au réseau cristallin, ils sont alors définis par trois indices de Miller (h,k,l) et sont séparés par une longueur d exprimée en angström (voir aussi annexe III.4.2).

L'examen des diffractogrammes, dont un exemple est donné en annexe (Fig. AIII.6), montre un seul pic exploitable attribué à la diffraction des plans aromatiques caractérisés par les indices de Miller (0,0,2). A partir de la formule de Bragg (annexe III.4.2), il est possible d'évaluer (1) la distance " d " entre ces plans aromatiques, (2) l'épaisseur de cet empilement de feuillets (notée L_c ; formule de Scherrer), et enfin (3) le nombre de feuillets déduit par le rapport L_c / d_{002} . L'obtention de tels paramètres nous renseigne donc sur la structure des charbons et notamment sur leurs Unités Structurales de Base (USB) qui constituent un empilement de feuillets aromatiques appelés également graphènes (Blayden et al., 1944 dans Van Krevelen, 1981; Hirsch, 1954; Van Krevelen, 1981). Lors de l'accroissement de la

maturité, la distance d entre les plans $(0,0,2)$ tend à se rapprocher de la valeur $3,35\text{\AA}$ des graphites (Ragot, 1979; Delamoye, 1993).

L'appareil utilisé peut être divisé en trois grandes sous-unités : un tube de Rayon X comportant une anticathode au cobalt ($\lambda = 1,789\text{\AA}$) et alimenté par un générateur, un monochromateur à cristal courbé de type Johan permettant de sélectionner la raie $K_{\alpha 1}$ du cobalt et enfin, un détecteur courbe de type INEL CPS 120 qui enregistre toutes les réflexions sur une plage angulaire de 120° réparties en 4096 canaux. L'échantillon préalablement réduit en poudre est placée dans un capillaire que l'on dispose sur le trajet des rayons X. Les données sont acquises à partir d'un logiciel (Diffraclin) qui permet l'obtention de diagrammes de diffraction X bruts (i.e. intensités des raies en fonction des canaux). Un traitement informatique complémentaire de calibration est appliqué afin d'obtenir l'intensité en fonction de 2θ (Roux et Volfinger, 1995).

Enfin, les échantillons soumis à cette analyse dans le but d'obtenir les informations détaillées ci-dessus sur la structure de la MO (chapitre V.2.1.1), ont été préalablement déminéralisés par attaques acides HCl et HF. Des échantillons ont aussi été analysés sous forme brute à des fins beaucoup plus classiques d'identification de leur cortège minéralogique majeur (chapitre IV.4.1.2).

III.4.3 Couplage Pyrolyse offline - Chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse (CPG-MS)

Bien que la pyrolyse "offline" ne soit pas une méthode spectroscopique, nous l'avons insérée dans cette section car elle est expérimentée en amont de la CPG-SM. Dans notre travail, elle a été employée à titre de complément de la pyrolyse RE6, plus précisément afin de tenter d'identifier les produits de pyrolyse de la MO correspondant aux diverses composantes des pics S_2 du RE6, mise en évidence par leur déconvolution.

Trois échantillons (A21, A23 et A26), provenant du Carbonifère d'Alès ont été pyrolysés selon à températures fixes de 475, 530 et 590°C et pendant des durées respectives de 20 min, 20min et 1h. Le protocole opératoire consiste en l'introduction, dans un four de type T5 de Chevenard et Joumier[®], d'une canne liée à un porte-échantillon dans lequel est déposé le charbon préalablement déminéralisé et broyé (diamètre $50\mu\text{m}$) (Fig. III.1). Ce dernier, qui est balayé par un gaz vecteur à débit constant (ici de l'azote), porte à sa terminaison, une nacelle de 7cm de long dont les extrémités sont bouchées par du coton de silice. Les produits de craquages du charbon sont ensuite récupérés dans un piège d'acétone/pentane (1:1) maintenu à froid par de la glace. Les produits susceptibles de s'être recondensés dans la canne sont également récupérés en fin d'expérience par lavage avec le même mélange de solvant. L'ensemble des entités moléculaires piégées constitue donc le pyrolysât. Celui-ci subit ensuite un traitement de fractionnement. Ce fractionnement s'avère nécessaire pour séparer les molécules de la MO, dont la nature est extrêmement variée, en familles de différentes polarités, ce qui facilite leur analyse ultérieure et leur identification. La méthode de fractionnement qui est celle qu'a appliquée Pouradier (2001), d'après celle décrite par Logan et Eglinton (1995), se résume comme suit (Fig. III.2):

- d'abord, l'acétone / pentane (1:1) dans lequel le pyrolysât a été piégé, est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif, dans un bain à température de 30°C . On procède ensuite à un fractionnement chromatographique avec du Florisil comme phase stationnaire. Celui-ci, est introduit dans des pipettes Pasteur où il est retenu par un petit tapon coton de silice tassé dans la partie rétrécie (la partie la plus effilée de la pipette ayant été sectionnée). Les mini-colonnes ainsi constituées, sont ensuite activées par chauffage pendant 2h à 120°C dans une étuve

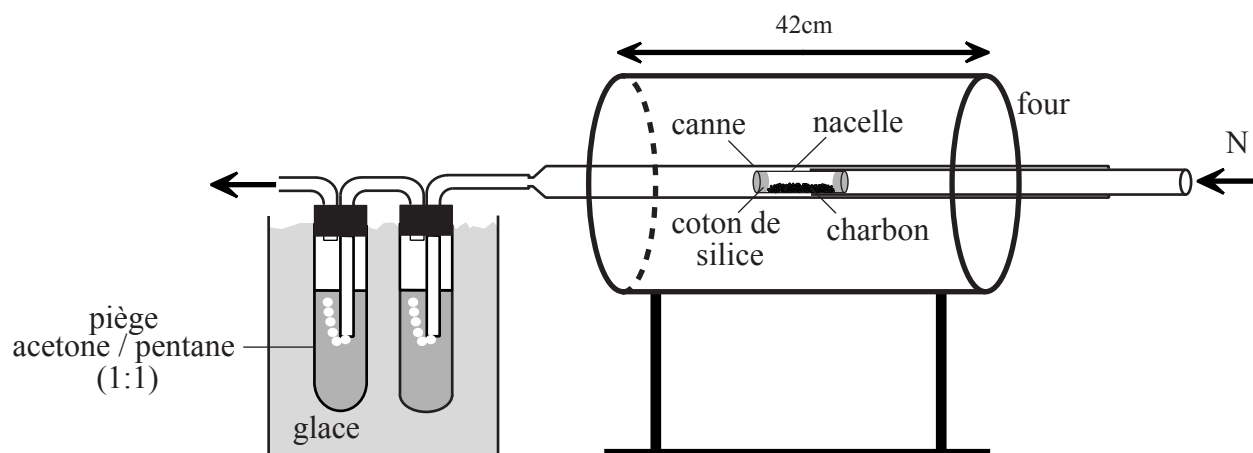


Figure III.1 : montage de la pyrolyse off-line

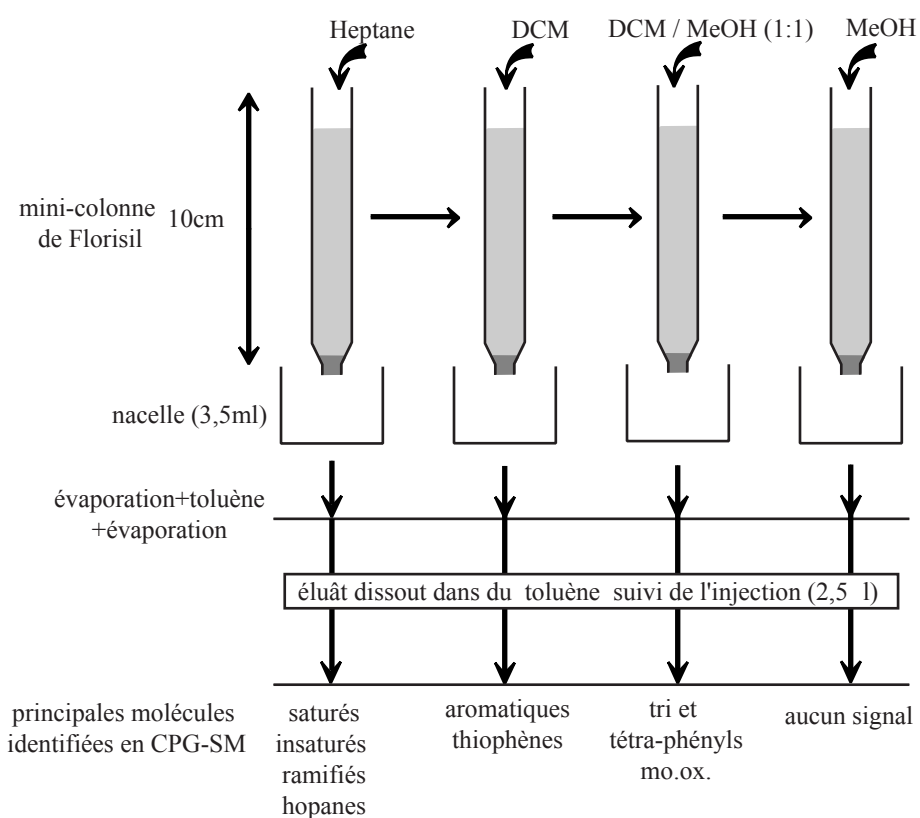


Figure III.2 : les différentes étapes du fractionnement du pyrolysât des 3 échantillons d'Alès par chromatographie liquide sur mini-colonne de Florisil

ventilée. Ce traitement permet de diminuer la polarité de la phase stationnaire et donc de permettre ensuite, une élution plus facile des composés, avec des quantités de solvants minimisées. Elles sont ensuite conditionnées dans le premier solvant d'élution (heptane), sous vide de trompe à eau. L'éluât est déposé en tête de mini-colonne dans un minimum d'heptane. (Fig.III.2). L'élution est alors réalisée avec la séquence de solvants de polarité croissante suivante : heptane, DCM, DCM/MeOH (1:1), MeOH). Ultérieurement, le solvant de chaque fraction est évaporé, l'éluât est repris avec du toluène et déposé dans des flacons. Après évaporation, ceux-ci sont stockés à basse température sous atmosphère inerte, jusqu'à l'analyse CPG-MS.

Avant l'analyse proprement dite, les différents éluâts sont redissous dans 50 µl de toluène. 2,5 µl de la solution sont finalement injectés. Les analyses ont été réalisées avec couplage CPG-SM de Thermoquest, constitué d'un chromatographe GC Trace 2000[®], couplé à un spectromètre de masse Polaris[®] de type "trappe à ions". Le CG était équipé d'une colonne chromatographique capillaire de type DB-1[®] (J&W Scientific), de 30 m de longueur et de 0,25 mm de diamètre interne. Les analyses ont été réalisées dans les conditions suivantes : injection sans fuite dans un injecteur 'slit/splitless' maintenu à 280°C ; température du four d'abord maintenue à 40°C pendant 1 min., puis chauffage de 40 à 120°C à 30°C.min.⁻¹ et de 120 à 300°C à 3°C.min.⁻¹, enfin, maintien à 300°C durant 30 min. Les conditions opératoires de la trappe étaient les suivantes : ligne de transfert à 300°C et source d'ion à 240°C; ionisation par impact électronique à 70 eV, analyse de 50 à 650 uma.

Quelques chromatogrammes et spectres de masse sont présentés en annexe (Fig. AIII.7-8).

III.4.4 La Méthode PIXE (Particle Induced X-ray Emission) – PIGE (Particle Induced Gamma-ray Emission)

La mise en oeuvre de l'appareil utilisé qui est celui du CERI, au CNRS d'Orléans, a été assurée par M. M. Volfinger et O. Rouer.

Cette technique qui a été mise en œuvre en aval de la DRX, se définit comme une technique d'analyse non destructive par faisceau d'ions, basée sur la spectrométrie X et γ. En effet, elle permet de quantifier les éléments en traces présents dans un matériau, qui émettent des rayonnements X et γ lorsqu'ils sont soumis à un bombardement de protons de faible énergie (1,5 MeV.), créés par un accélérateur Van de Graaff. Les énergies des émissions X et γ provoquées par ce bombardement, sont spécifiques d'un atome donné. Des détecteurs SiLi et LeGe permettent ensuite l'analyse simultanée de l'ensemble des rayonnements X et γ, et donc des éléments traces présents dans un matériau. Le couplage de ces deux méthodes d'analyse (PIXE/PIGE) permet en fait la quantification des éléments dont le numéro atomique varie de 15 à 96. Le faisceau possède une forme ovoïde dont les dimensions sont de 60 x 30 µm. La profondeur de pénétration dépend de la nature du matériau analysé (atomes, densité). De plus amples informations sur cette technique d'étude, tant d'un point de vue physique qu'expérimental, peuvent être trouvées dans les travaux de Gama (2000) et Gama et al. (sous presse; exemple d'un spectre PIXE en annexe Fig. AIII.10).

Les analyses proprement dites ont été réalisées sur des sections de roches brutes, sur des zones marquées, préalablement repérées par microscopie optique. L'un des intérêts de cette méthode est de permettre d'identifier et de quantifier les éléments traces associées à la matrice minérale comme à la matière organique. Nous avons notamment mis à profit cette propriété dans le but de caractériser les éléments susceptibles d'avoir été incorporés dans la MO par des fluides hydrothermaux, et plus particulièrement à la faveur de réactions d'oxydo-réduction.

D'un point de vue plus général la méthode considérée permet également de définir les affinités des éléments analysés avec tel ou tel type de constituant des roches; on parle alors d'affinité organophile (association des éléments avec la MO), chalcophile (association des éléments avec le soufre), etc. On donc peut s'attendre, par ce genre d'interprétation classique, à obtenir des informations sur les conditions paléoenvironnementales ayant régné dans le milieu de formation des charbons et durant leur diagenèse.

III.5 Protocoles expérimentaux

III.5.1 Extraction alcaline

Cette manipulation a principalement été effectuée dans le but de mettre en évidence la présence d'éventuels d'Acides Humiques Totaux (AHT) dans les échantillons présentant un fort degré d'oxydation. Elle a également été couplée avec la micro-IRTF et la pyrolyse RE6 afin d'examiner les modifications engendrées par l'extraction des AHT sur la structure des charbons.

Le protocole opératoire suivi provient d'un ouvrage synthétique sur les substances humiques (Schnitzer et Kahn, 1972), avec quelques légères modifications. Il est à noter que l'ensemble des manipulations ont été réalisées sous azote afin de réduire l'introduction de CO₂ atmosphérique dans la soude.

L'extraction a été réalisée par l'ajout d'une solution de soude 0,1N, à 200mg de charbons préalablement déminéralisés et finement broyés, jusqu'à l'obtention d'un pH basique (i.e. 12). Afin de procéder à l'extraction des AHT la plus complète possible, le mélange est ensuite agité sur un agitateur rotatif pendant 12h. Ensuite, une centrifugation du mélange permet d'isoler le résidu insoluble. Celui-ci a été séparé en deux fractions, la première a été conservée telle quelle (elle est alors désignée par l'ajout du terme "NaOH" au nom de l'échantillon étudié); la seconde a été ramenée à pH légèrement acide (4,5) par l'addition d'H₂SO₄ (0,2N), puis rincée à l'eau déminéralisée (elle porte alors le nom de l'échantillon plus "H₂SO₄"). Dans le cas où aucun résidu n'a été conservé à pH basique, la totalité ramenée à pH neutre selon le protocole décrit ci-dessus, porte alors le nom de l'échantillon + RES.

Les Acides Humiques s.s. (AH), présents en solution à pH basique, ont été précipités à pH acide par addition d'HCl (6N, pH proche de 1), puis, après 12h, séparés par centrifugation et rincés avec un peu d'eau déminéralisés. Ils ont ensuite été séchés à 40°C, puis stockés au froid.

NB : le rinçage par l'eau a vraisemblablement provoqué une légère perte d'AH.

III.5.2 Oxydation artificielle

Bien qu'elles ne puissent simuler véritablement une oxydation naturelle, nous avons également procédé à des expériences d'oxydation artificielle. Celles-ci ont été réalisées afin de suivre les différents paramètres géochimiques et optiques des oxydats durant cette altération, et notamment leurs paramètres de rang T_{max} et R_o . Ces expériences ont été effectuées sur des charbons matures, à des températures modestes, toujours inférieures à la PTME enregistrée

par le charbon examiné (IV.2.2) afin de s'affranchir d'une éventuelle évolution thermique des MO provoquée par le chauffage.

Les expériences, réalisées dans une étuve ventilée et sous un balayage d'air sec, ont porté sur 4 échantillons présentant des taux d'oxydation originels variables : G51 et G42 de l'affleurement des Rieux (Saint-Etienne, Fig. I.5), et Se42-Se43 de l'affleurement de l'Alzou du Carbonifère de Graissessac (Fig. I.3).

Une première expérience a consisté en un chauffage de l'échantillon G51 à différentes températures - 110, 125 et 150°C - pour des durées respectives de 193, 120 et 17 jours. Une seconde expérience a été réalisée sur les 4 échantillons, dans les mêmes conditions mais à la température constante de 110°C pendant 278 jours. Le choix, des échantillons traités de cette manière, a prioritairement été gouverné par la quantité de matériel disponible. Les résultats de ces travaux qui sont présentés dans le chapitre VI, ont également fait l'objet de communications auxquelles le lecteur est invité à se reporter pour de plus amples informations (Copard et Disnar, 2001; Copard et al., 2001; Disnar et al., 2001).

III.5.3 Déconvolution des pics S_2 de la pyrolyse RE6

Utilisant des techniques avancées d'ajustement de courbes non-linéaires le logiciel PeakFit, développée par SPSS[®], est à même de différencier toutes sortes de pics superposés, ce que ne permettent ni les instruments standard, ni les techniques manuelles. En outre, les différentes options graphiques permettent à tout moment d'outrepasser les automatismes pour un meilleur contrôle (www.scientific-solutions.fr).

Dans notre cas de figure, il s'agissait de traiter les pics S_2 de la pyrolyse RE6 par une méthode de déconvolution ou décomposition. Celle-ci était destinée à mettre en évidence des pics dits cachés correspondant à la libération de composés hydrocarbonés particuliers, ou en tout cas, apparentés par une émission dans une gamme de température particulière. Au moins en première approximation, les familles que constituent ces composés supposés apparentés, définissent globalement des pics d'allure gaussienne qui constituent des composantes du signal S_2 de l'échantillon étudié.

Au préalable, les coordonnées du pic S_2 (intensité = $f(\text{temps})$) sont traitées afin de pouvoir être transférées au logiciel. Ainsi, les pics S_2 sont d'abord lissés au mieux par le logiciel (méthode *Al Expert*) et une ligne de base est fixée en excluant généralement le début du pic, qui comporte souvent des variations rapides d'intensité, ainsi que sa terminaison, notamment l'instant à partir duquel la température du four à pyrolyse diminue. L'un des atouts du logiciel est de pouvoir conserver des modèles de décompositions qui peuvent être ultérieurement appliqués sur d'autres courbes. Ainsi, nous avons, dans la plupart des cas, utilisé un modèle de décomposition unique (i.e. à nombre de gaussiennes fixé soit à 4 ou 5) pour des charbons d'un rang donné (estimé par la réflectance), et donc applicable à l'ensemble des charbons de même rang. Pratiquement, le modèle est constitué de la manière suivante : l'utilisateur définit initialement la position des centroïdes des gaussiennes. Ensuite, un traitement par itération automatique réalise le meilleur ajustement possible du pyrogramme reconstruit à partir des gaussiennes avec le pyrogramme originel. Finalement, le meilleur ajustement est celui qui produit le coefficient de détermination r^2 , le plus élevé possible.

Néanmoins, nous sommes tout à fait conscients que ce type d'analyse, et notamment le nombre de gaussienne fixé, est totalement arbitraire et qu'il est possible d'obtenir des ajustements tout aussi meilleurs selon d'autres modèles de décompositions. Néanmoins la méthode utilisée semble tout à fait cohérente avec celle peut être plus rigoureuse sur le plan mathématique, qui consiste à rechercher la dérivée seconde du signal dont les valeurs minimales correspondent aux centroïdes des gaussiennes.

THERMICITE, HOUILLIFICATION. & MANIFESTATIONS HYDROTHERMALES DES BASSINS CARBONIFERES DU MASSIF CENTRAL FRANCAIS

Vers le terme de son érection il y a plus de 300 millions d'années, la chaîne montagneuse du Massif Central a été affectée par d'intenses circulations de fluides dont certaines sont à l'origine de gîtes minéraux (Bouchot et al., 1997). Ces fluides chauds, en provenance de la croûte terrestre inférieure et moyenne, sont susceptibles d'avoir provoqué la maturation thermique de la matière organique, et notamment de celle qui constitue le charbon. Les bassins houillers, dont la formation a été contrôlée par des accidents de la croûte terrestre, constituent donc *a priori* des sites privilégiés pour observer les traces des fluides chauds du fait de la présence conjointe de charbons, de conduits hydrothermaux (failles) et de matériaux volcaniques.

C'est dans cette perspective que s'inscrivait initialement ce travail, en appui aux études qui, à l'époque, visaient à caractériser les événements hydrothermaux et minéralisateurs alors supposés avoir affecté le Massif-Central vers 300 Ma (Projet "Or 300 Ma" du BRGM).

La mise en évidence d'éventuelles marques d'altération thermique "anormale" de la MO imputable à des processus hydrothermaux et/ou volcaniques, passe nécessairement par la détermination préalable du degré de maturité que celle-ci a dû enregistrer du fait de son seul enfouissement – soit de sa PaléoTempérature Maximale d'Enfouissement (PTME; Disnar, 1994) –, en fonction des contraintes thermiques régionales de l'époque.

A cette fin nous nous sommes donc d'abord attachés à réaliser une synthèse des travaux antérieurs concernant la thermicité et la houillification des bassins intramontagneux du MCF, ainsi que des enregistrements locaux des manifestations hydrothermales et volcaniques. Les PTME représenteraient notamment une limite que les fluides hydrothermaux doivent franchir pour altérer de façon irréversible les paramètres de maturité de la MO, principalement contrôlés par la température. Pour l'essentiel, ces PTME relèvent de la connaissance de la thermicité générale des bassins, voire des compartiments tectoniques dans lesquels les échantillons ont été effectivement prélevés.

Le seconde partie de ce chapitre concerne la mise en évidence des caractères hyperthermiques des bassins étudiés. Ce sujet a fait l'objet de deux articles complémentaires (Copard et al., 2000, Copard et al., sous presse : IV.3.2), auxquels se surajoutent des données complémentaires provenant de l'étude des forages réalisés vers le milieu du XX^{ième} siècle dans le bassin de Saint-Etienne.

Enfin, au terme de cette étude, nous évoquerons les incertitudes qui, se sont fait jour sur l'occurrence même de fluides hydrothermaux, et *a fortiori* sur l'implication effective de tels fluides dans des processus d'altération qui ont affecté les charbons analysés.

IV.1 Revue Bibliographique

IV.1.1 Thermicité des bassins carbonifères du MCF

1) Rappel sur la notion de flux thermique

Un flux thermique se définit comme étant la quantité de chaleur traversant une surface unitaire par unité de temps. Il s'exprime soit en mWatt.m^{-2} ou soit en ïcal.sec^{-1} (Robert, 1985). Le gradient géothermique, exprimé en $^{\circ}\text{C.km}^{-1}$ est le rapport entre ce flux et la conductivité thermique des roches exprimée en $10^{-3} \text{ cal. cm}^{-1}.\text{sec}^{-1}.\text{C}^{-1}$.

(Note : toutes les localisations géographiques sont reportées sur la figure 3; Copard et al., 2000 reportée en annexe)

2) Rappel du contexte tectonique dans lequel se sont développés les bassins

A la suite de son évolution dévono-viséenne, la chaîne hercynienne du MCF a subi un épaissement crustal (Faure, 1995; Faure et al., 1997). L'instabilité de cette croûte se marque en premier lieu par un épisode décrochant au Viséen supérieur (350Ma). Ensuite, un épisode extensif au Carbonifère moyen et supérieur, provoque un désépaissement crustal (Leloix, 1998). Faisant suite à ce régime, des bassins, dont la structure est principalement en pull-apart ou en demi-graben (Gélard et al., 1986; Faure et Becq-Giraudon, 1993), se trouvent associés de grands accidents tels que le Sillon Houiller (Letourneur, 1953) et la faille d'Argentat (Marest, 1985; Genna et al., 1998) qui en contrôlent la distribution et la paléogéographie (Faure, 1995). Ces dépressions sont ensuite des lieux dépôt de couches phytogènes.

3) Thermicité du Massif Central

Les données sur la thermicité du Massif Central ont déjà fait l'objet d'un rapport antérieur (Copard, 1998). Elles ont aussi été évoquées dans un article récemment paru dans *International Journal of Coal Geology* (Copard et al., 2000). De ce fait, nous nous limiterons ici à n'en donner qu'un bref récapitulatif en priant le lecteur de se référer à cet article en intégralité dans l'annexe.

Dans le but de vérifier l'extension sous couverture mésozoïque de la série permo-carbonifère du SW de la France et de contraindre son histoire thermique, un forage, réalisé en 1994 par les sociétés pétrolières Elf et Esso, a été effectué près de la localité de Sabadel. Par la suite, l'histoire thermique déduite de l'analyse des données de ce forage, supposée avoir un caractère régional, a été appliquée aux séries permo-carbonifères affleurantes de Brives-la-Gaillarde (Mascle, 1998). La reconstitution de cette histoire thermique, fondée sur des données d'étude de la MO et sur l'utilisation du modèle GENEX 1D de l'IFP, a amené à envisager des flux thermiques tardi-stéphaniens élevés, compris entre 100 et 120 mW.m^{-2} , à la base des sédiments. Ces flux auraient enregistré une décroissance rapide dès la fin de l'Autunien. En effet, pour le bassin de Brives, le faible degré de maturité de la MO liasique s'explique partiellement par un enfouissement des sédiments mésozoïques inférieur à 1000m mais surtout, par une faible intensité du flux de chaleur comparé à celui enregistré pendant le

Paléozoïque. La chute de ce flux aurait en fait débuté entre l'Autunien et le Saxonien. Il n'aurait ensuite, à aucun moment ré-atteint l'intensité enregistrée pendant le Stéphanien, même lors de phases tectoniques généralement génératrices d'augmentation des flux thermiques comme la phase Pyrénéenne, durant l'Eocène.

En se basant sur une conductivité moyenne des roches de $4 \cdot 10^{-3} \text{ cal. cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$, ces flux amènent à envisager des paléogradients géothermiques stéphanien-autuniens de valeurs comprises entre 60 et $70^\circ \text{C.km}^{-1}$, pour le bassin de Brives. La validité de ce modèle a permis de l'appliquer au bassin Carbonifère de Bosmoreau-les-Mines, avec des flux thermiques compris entre 150 et 180 mW.m^{-2} (Mascle, 1998) (Fig. 3; Copard et al., 2000).

Au total, ce modèle thermique suggère donc un flux géothermique régional moyennement élevé dans cette partie du Massif Central à la fin du Paléozoïque. Cependant, dans des zones plus circonscrites des flux thermiques beaucoup plus élevés, permettent simultanément la genèse de charbons plus matures, comme à Bosmoreau-les-Mines (Mascle, com. pers.; Copard et al., 2000). En outre, ce modèle apparaît cohérent avec une érosion importante, i.e. de 1000 à 1500m qui se serait développée à la fin du Permien.

Le Houiller de Decazeville, terminaison ouest du Défilé de Rodez (Vetter, 1968; Ligouis, 1988), le bassin houiller des Cévennes (Wang, 1991; Wang et Courel, 1993), le bassin de Meisseix (Berquer, 1986) et le Paléozoïque supérieur de la bordure ardéchoise (Disnar et al., 1995, 1997) ont également été affectés par une hyperthermicité tardi-stéphanienne. Pour ce dernier secteur, le degré de maturité des charbons prélevés dans le sondage de Morte-Mérie suggère des paléogradients géothermiques compris entre 90 et $120^\circ \text{C.km}^{-1}$, du même ordre que celui estimé pour Bosmoreau-Les-Mines.

Il semble que ces anomalies thermiques soient étroitement liées à un processus d'amincissement crustal dû à l'effondrement de la croûte varisque épaissie lors des épisodes collisionnels dévono-carbonifères (Becq-Giraudon et Van Den Driessche, 1993; Faure, 1995). Dans un tel contexte la limite ductile-fragile de la croûte devait être relativement proche de la surface (moins d'une dizaine de kilomètres) comme le montrent les études microthermométriques réalisées à partir de plans d'inclusions fluides dans des granites du Haut Limousin (André, 1997). Ces analyses indiquent non seulement une diminution de la profondeur de piégeage des fluides mais aussi une baisse du couple pression / température d'homogénéisation dès le Stéphanien supérieur, et qui se serait poursuivie pendant l'Autunien. Ces résultats semblent compatibles avec la forte diminution des températures des circulations hydrothermales, de 350°C à $80-130^\circ \text{C}$, de l'ensemble du Massif Central entre le Stéphanien et le Saxono-thuringien (Jébrak, 1989, voir infra, et Fig.IV.4).

Pour le bassin de Graissessac, Becq-Giraudon et Gonzalez (1986) ont démontré que la maturation des charbons était liée à une série de dômes thermiques¹ allongés, contrôlés par la structure du socle et alimentés par le métamorphisme rémanent de la Montagne Noire. Cette hypothèse se base notamment sur la décroissance d'Ouest en Est d'un paramètre de rang classique de la MO : le pouvoir réflecteur de la vitrinite. Ceci suggère un flux de chaleur dont l'origine émane de la zone axiale de la Montagne Noire et notamment de son dernier cycle métamorphique (~ 280 Ma).

¹ un dôme thermique a comme origine la mise en place d'un corps magmatique (pluton granitique ou remontée magmatique) dans le socle. L'émission du flux de chaleur par ce corps, affecte les matériaux sus-jacents selon une géométrie concentrique. Ils se caractérisent ainsi en surface, par la forme des isothermes qu'ils engendrent. Ces flux peuvent être guidés ou stoppés par des accidents enracinés dans le socle et qui le compartimentent. Ce compartimentage contribue à l'hétérogénéité du régime thermique dans un bassin sédimentaire donné.

Au total, l'ensemble de ces considérations implique, dans la croûte et également dans l'ensemble des bassins, un paléogradient géothermique anormalement fort et hétérogène pendant le Carbonifère supérieur, puis décroissant rapidement ensuite.

IV.1.2 Conditions de la maturation des charbons du MCF

1) Evidence d'une houillification rapide

Que ce soit à Meisseix (Berquer-Gaboreau, 1986; Robert et al., 1988; Courel et Liu, 1991), à Blanzky-Montceau (Berquer, 1986; Courel et Liu, 1991; Golitsyn et al., 1997) et à Alès (Wang, 1991; Wang et Courel, 1993), l'étude des lignes d'isovoles, qui représentent des lignes ou les teneurs en MV (% d.a.f.) sont identiques, font état d'une acquisition du rang des charbons avant un plissement supposé tardi-stéphanien.

La durée de l'houillification a donc dû être extrêmement rapide, à l'instar du bassin de Meisseix où elle est évaluée à 12 Ma (Robert et al., 1988).

2) Considérations tectono-stratigraphiques et paléoenfouissement

A Brives, une forte érosion au sommet du Saxonien ainsi que l'absence du Thuringien (Permien supérieur) et du Trias ont été constatées. La synthèse géologique des bassins permien français (Feys, 1989) relate une intense érosion débutant pendant la phase saalienne, phase tectonique qui marque la limite entre l'Autunien et le Saxonien. Cette orogénèse saalienne se traduit non seulement par un aplanissement, mais aussi par une intense phase de plissement en régime compressif, engendrant la géométrie finale de l'orogène hercynien (Prost et Becq-Giraudon, 1989). La limite permo-triasique est également marquée par une pénéplation intense, généralement suivie par une transgression triasique (Feys, 1989) (Fig. AIV.1).

Au mieux, 1500 mètres de sédiments permien ont recouvert les séries productives stéphanien dans le bassin de Brives (Mascle, 1998, cf. supra). Ce dépôt a été suivi d'une érosion partielle du fait de l'activité tectonique. Ensuite, les 1500m de matériaux mésozoïques qui se sont vraisemblablement déposés sous un flux thermique beaucoup plus faible qu'au Stéphanien-autunien, n'ont pas pu engendrer de reprise de la maturation des MO paléozoïques. Ainsi, compte tenu d'un paléoenfouissement de la Grande Couche de Bourran (Decazeville), estimé au maximum à 1500m, Ligouis (1988) admet que seules des températures de 100°C peuvent expliquer le rang acquis par ces charbons ($R_o=0,65\%$) sous un tel enfouissement. *A contrario*, si l'on tient compte d'un gradient géothermique moyen de $30^{\circ}\text{C.km}^{-1}$, il aurait fallu une houillification de l'ordre de 280 Ma pour justifier d'un tel rang sous un tel enfouissement.

Au total, l'ensemble des charbons étudiés dans le MCF ont été soumis à des flux thermiques élevés et ont achevé leur maturation thermique très tôt sous un enfouissement relativement faible au mieux de 1500 voire 2000 mètres pour la bordure ardéchoise (Disnar et al., 1995, 1997).

IV.1.3 Hydrothermalisme et volcanisme

1) Evidence de l'hydrothermalisme

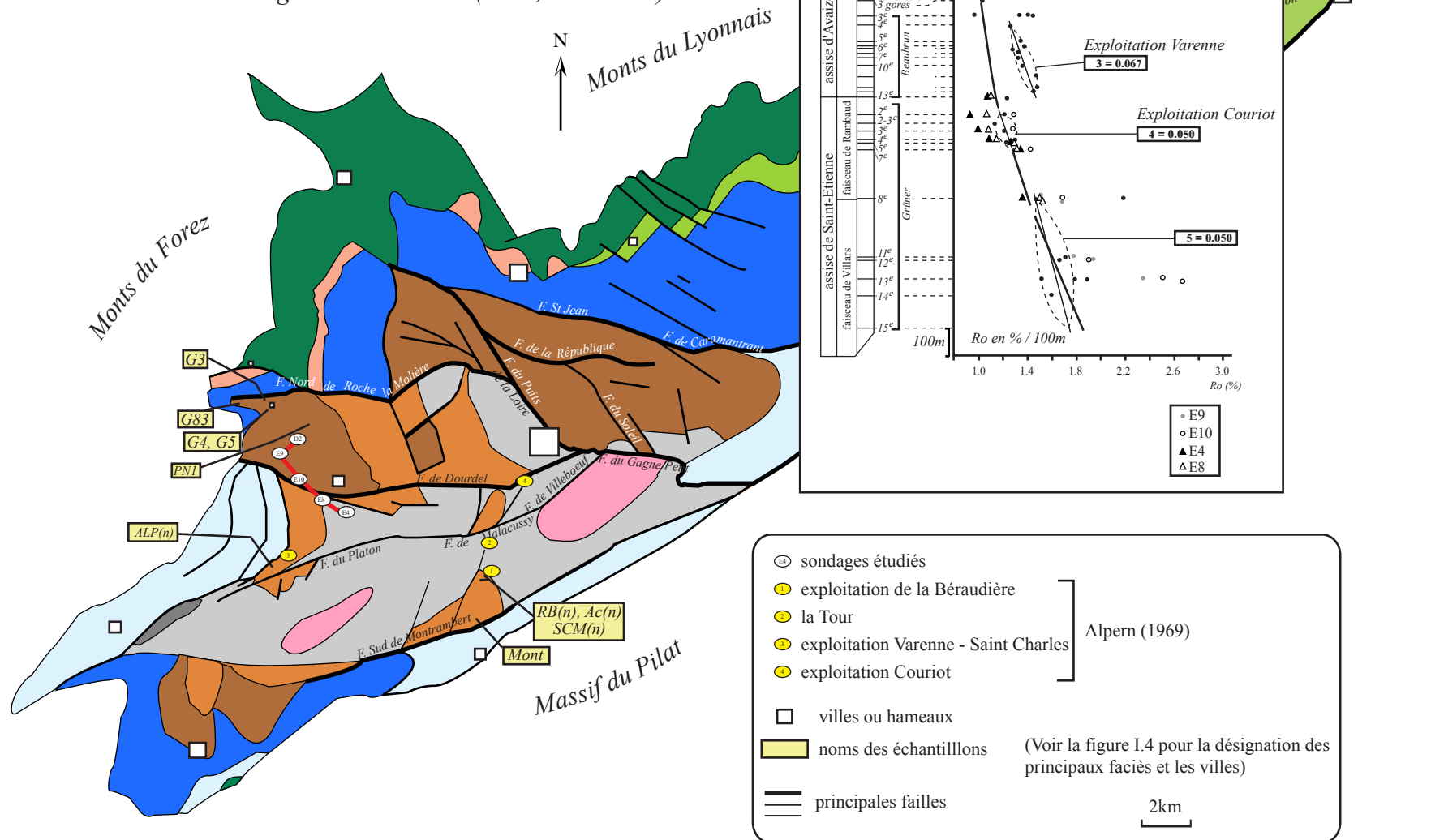
Outre le fait qu'ils compartimentent les dépressions dans lesquelles se développeront les bassins intramontagneux et qu'ils régissent leur thermicité, les grands accidents du socle hercyniens servent également de drains aux fluides hydrothermaux à l'origine de minéralisations auro-arséniées du Massif Central (Roig et al, 1997 ; Bouchot et al., 1997). Ces fluides auraient donc circulé au Carbonifère moyen et supérieur, soit entre 330 et 300 Ma (Marignac et Cuney, 1999) (Fig. IV.4 de synthèse). Cependant, ces âges paraissent être en contradiction avec ceux annoncé par Jébrak (1989) qui suggère plutôt des circulations hydrothermales minéralisatrices entre 285 et 280 Ma (notamment dans le Limousin). L'âge radiométrique de la formation des bassins limniques du MCF étant incertain (Bruguier et al., 1998), il est difficile d'affirmer si ces fluides minéralisateurs à Au-As (Roig et al., 1997) ont réellement contribué à la maturation des charbons stéphanien. La présence de galets aurifères retrouvés dans un conglomérat provenant du bassin des Cévennes (Becq-Giraudon, 1997) et d'Argentat (Becq-Giraudon et al., 1999; Bouchot et al., 1999), implique plutôt l'occurrence de circulations minéralisatrices antérieures à la formation de ces bassins (i.e. 285-280Ma).

Néanmoins, il serait également erroné d'exclure toute trace d'activité hydrothermale altérant, pendant le Stéphanien, la diagenèse d'enfouissement des MO piégées dans ces bassins. En effet, à Blanzey-Montceau (Berquer, 1986; Golitsyn et al., 1997) et à Meisseix-Singles (Robert et al., 1988), il a été remarqué une élévation du rang des charbons appartenant à une même couche, en se rapprochant d'une faille active, ce qui est donc contraire à la loi de Hilt qui prévoit un accroissement du rang des charbons avec un enfouissement progressif. Des dépôts de silice épais, qui ont également été reconnus dans le bassin de la Loire où ils s'interstratifient avec les sédiments stéphanien (Dorlhac et Amiot, 1881, De Maistre, 1963; Ngos III, 1984) attestent d'une activité hydrothermale synchrone du remplissage sédimentaire. Fréquemment associés à des brèches d'origine volcanique, ces dépôts se caractérisent également par la formation de buttes isolées (Saint-Priest en Jarez, Montreynaud, (Fig. I.4, Fig. IV.1) qui ont été attribuées à d'anciens geysers (Ngos III, 1984).

Plus tardivement, des circulations chaudes autuniennes, associées à des minéralisations Pb-Zn-W et U ont été mentionnées dans le MCF (Jébrak, 1989). Cet hydrothermalisme du Permien inférieur se marque par des systèmes à uranium au Nord et plutôt à F / Pb-Zn au Sud du MCF. Ces dépôts semblent se former à des températures supérieures ou égales à 200°C, qui paraissent conformes aux forts gradients géothermiques encore effectifs à l'Autunien (André, 1997; Mascle, 1998). Tout comme au Stéphanien, ces circulations sont intimement liées à la structuration et à l'activité tardi-hercynienne du socle ainsi qu'au très important volcanisme qui y est associé (cf. infra). *A contrario*, le Permien supérieur montre un tout autre visage du point de vue des températures et des éléments mis en jeu dans les dépôts hydrothermaux (Jébrak, 1989) : seuls des systèmes hydrothermaux à F (rarement associé à Ba) / Pb-Zn, de basses températures, se développent à des températures modestes (80<T<100°C). A l'instar de l'Autunien, la présence d'uranium est également signalée dans les formations du Permien supérieur comme par exemple à Lodève (Laversane, 1976), prolongement Est du Carbonifère de Graissessac. Mais l'âge réel de mise en place de la minéralisation peut être encore plus tardif et la température n'excède pas 130°C.

Figure IV.1 : bassin houiller de Saint-Etienne -
localisation des principaux sondages étudiés
avec les données d'Alpern (1969)

Fig. IV.1' : évolution du pouvoir réflecteur des charbons du
bassin de la Loire (modifié d'après Alpern, 1969)
incluant les données de sondages des Houillères (1953; Tab. AIV.1)



Par ailleurs, une activité hydrothermale post stéphanienne, vraisemblablement liasique pour la plupart, et plus froide que la précédente, a affecté les sédiments paléozoïques. C'est notamment le cas des silicifications diffuses observées par Debriette (1985) dans le bassin de l'Aumance. Le Carbonifère de Lugeac, qui a fait l'objet d'une note présentée ultérieurement dans ce chapitre (Copard et al., sous-presse), est lui aussi imprégné de silice et est recoupé par des filons à F-Ba + Qz appartenant au district à barytine de Paulhaguet, mis en place à l'Hettangien et au Barrémien (Marcoux et al., 1990).

Que ce soit au Mésozoïque ou au Cénozoïque, des "roches hôtes" autres que permo-carbonifères ont été affectées par des fluides hydrothermaux. Ces processus marquent donc d'une activité hydrothermale dont les témoins sillonnent le MCF, et qui peut dans certains cas avoir affecté des roches contenant de la MO sédimentaire. C'est notamment le cas du gisement de Trèves de type Mississippi Valley - à Pb-Zn + Ba et accessoirement Cu - où des solutions salines de 80 à 130 °C affectent les matériaux triasiques et liasiques (Michaud, 1980; Sabouraud et al., 1980; Disnar et Gauthier, 1988; Disnar, 1990). On retiendra que les températures de mises en place de ces gisements, sont toujours inférieures à celles enregistrées pendant le Stéphanien-Autunien, et de ce fait s'accordent bien avec la décroissance du flux thermique constatée à partir de la fin de l'Autunien (Jébrak, 1989; Mascle, 1998).

Formellement, il est donc possible d'envisager que des circulations de fluides aient pu affecter les MO piégées dans les dépressions permo-carbonifères. C'est donc dans cette optique que notre plan de travail a été établi. S'il s'agit de fluides suffisamment chauds, ils peuvent avoir perturbé l'évolution de la maturation de la MO et de ce fait avoir altéré les paramètres de rang. S'il s'agit de fluides froids, ils ne doivent pas avoir eu d'action sur la reprise de la maturation de ces MO mais pourront avoir affecté d'autres paramètres (e.g. teneurs en C, O, H, S).

2) Témoins sédimentaires du volcanisme dans les bassins

L'ensemble des bassins étudiés a enregistré un ou plusieurs événements volcaniques qui ont pu modifier la maturation de la MO ou du moins ses paramètres physico-chimiques. Il nous a donc paru nécessaire de réaliser brièvement une synthèse du volcanisme synsédimentaire dans le MCF. D'emblée nous avons pu constater que peu de travaux avaient été effectués sur le volcanisme stéphanien-autunien, d'une part, et encore moins sur ses interactions avec la MO, d'autre part.

Le volcanisme synchrone du remplissage sédimentaire peut se scinder en deux épisodes: l'un datant du Stéphanien moyen et l'autre s'étant produit à la limite stéphanien-autunienne (Badia et Fuchs, 1983). Ces deux épisodes qui se sont produits le long ou sur les bordures des grands linéaments du socle, ont enregistré le changement de régime tectonique par la modification de la géochimie et de la pétrologie de leurs produits (Badia et Fuchs, 1983; Faure, 1995). Le premier épisode, rhyolitique à andésitique, n'affecte pas les sédiments continentaux des bassins, en revanche, le second, plutôt calco-alcalin, va perturber la sédimentation continentale qui se développe dans les dépressions intramontagneuses. Tout comme l'hydrothermalisme, ces phénomènes témoignent donc d'une activité importante du socle et sont à mettre en relation avec le désépaississement crustal se produisant à la fin de l'orogénèse hercynienne (cf. supra).

Divers faciès volcaniques ont été identifiés dans les bassins, il s'agit de coulées de lave, de brèches cinéritiques, d'ignimbrites, de roches, produits de l'altération des matériaux volcaniques ("cinérites", "tufs", "gores", "tonsteins" et "roc-séda" des mineurs, Anne IV), ainsi que d'intrusions sous forme de dykes et de sills (Vetter, 1968, Goloubinoff, 1979,

Cazetien, 1982, Badia et Fuchs, 1983, Becq-Giraudon, 1984). Un exemple d'influence d'un tel phénomène sur la géochimie de la MO est fourni dans le chapitre suivant, avec l'action de la volcanite de la Béraudière, à Saint-Etienne (Fig. I.6; Pl. I.1b-d; échantillons du profil Ac(n)).

Ainsi dans le bassin de Decazeville et dans le Déroit de Rodez, Feys et al. (1971) ont signalé l'existence de "charbons morts et calcinés" occasionnés par une intrusion éruptive de type dykes et sills. Le charbon est alors naturellement cokéfié mais seulement au contact et à quelques centimètres du corps volcanique. Cette cokéfaction locale a également été observée par George (1992) dans des argiles bitumineuses d'Ecosse perturbées par une intrusion volcanique. Dans le bassin d'Ahun, une coulée de lave qui est contemporaine de la sédimentation phytogène (Grangeon et Greber, 1970), a interagi avec la MO : celle-ci se retrouve piégée sous forme de clastes dans un ciment siliceux, à l'instar de ce qui a été observé à Landuzière (Fig. I.4) et à Lugeac (Copard et al., sous presse; chapitre IV.3.2). Il semble alors qu'une silicification rapide des dépôts a conduit à l'inertie thermique de la MO qui est restée préservée et immature.

IV.2. Thermicité des bassins et diagenèse thermique

Une large part de cette section porte sur des résultats acquis antérieurement (Copard, 1998) et au début de ce travail, et qui ont ensuite été publiés sous la forme d'une communication dans la revue *International Journal of Coal Geology* (Copard et al., 2000). Des données complémentaires sont aussi présentées, ainsi qu'une nouvelle évaluation des PaléoTempératures Maximales d'Enfouissement (PTME) pour les échantillons précédemment étudiés. Ces données sont présentées après un bref rappel sur les conditions de la houillification des bassins précédemment étudiés. Les principales caractéristiques de l'ensemble des échantillons considérés sont consignées dans le tableau IV.1.

IV.2.1 Hyperthermicité et houillification des bassins étudiés

En s'appuyant sur des considérations d'ordre stratigraphique, Mascle (1998) propose une profondeur moyenne de paléoenfouissement des séries stéphanienues de Sabadel et de Brives de l'ordre de 1500m. Tout en étant conscient des incertitudes engendrées par une telle simplification, nous avons également appliqué cette hypothèse aux bassins d'Argentat, de Bosmoreau-Les-Mines, ainsi qu'au Déroit de Rodez (Ligouis, 1988). En tenant compte, d'abord de la baisse du flux thermique dès la fin de l'Autunien, suggérée par le modèle GENEX (Mascle, 1998) et confortée par la diminution des températures des fluides minéralisateurs (Jébrak, 1989) (Fig. IV.4), puis, des processus érosifs se produisant pendant les derniers événements tardi-hercyniens (Feys, 1989, Fig. AIV.1), il est alors possible d'évaluer une durée de houillification de nos charbons. Celle-ci serait de **20-25 millions d'années** dans le cas où elle se serait achevée à la phase saalienue (limite stratigraphique Permien inférieur – Permien supérieur : 270 Ma), ou de **35-40 millions d'années** si la fin de la maturation des charbons a coïncidé avec la limite Permien - Trias (soit 245 Ma).

échantillons	paramètre de rang		paramètres organiques du Rock-Eval 6			paramètre industriel
	Ro (‰)	Tmax (°C)	IH (mg HC/gCOT)	TOC calmod	IO RE6 (mg O2/gCOT)	
SAINT - ETIENNE	Rb1	0,94	447	88,5	16,69	8,2
	Rb2	0,91	437	243,4	49	6,0
	Rb3	0,85	441	137,8	21,93	9,2
	Rb4	0,88	444	135,7	47,06	10,9
	Rb6(=4)	0,90	441	139,7	63,24	8,3
	Rb5(=7-9)	0,82	437	203,1	65,50	7,3
	Rb7	0,73	433	214,0	56,26	8,2
	Rb9	0,77	433	247,3	57,59	6,0
	Rb8	0,58	435	203,3	69,22	8,0
	Rb10		435	255,5	67,57	5,4
	Rb11		432	269,9	69,18	7,7
	Rb12		444	41,2	1,48	15,0
	Rb14	0,81	437	280,9	58,08	3,7
	Mont1	0,81	442	244,5	83,06	3,7
	ALP1	0,80	433	172,8	76,02	8,9
	ALP2	0,84	439	165,9	63,46	13,0
	SCM1	0,79	439	239,8	78,34	3,2
	SCM2	nd	448	53,3	1,84	27,6
	SCM3	1,39	593	15,4	74,65	21,5
	G3	1,48	487	86,1	54,39	5,4
	G4bis	1,50	492	67,1	58,07	3,4
	G4feuille	1,62	509	51,1	68,01	12,2
	G4.2	1,46	575	17,5	57,40	32,4
	G4.3	1,45	576	13,8	37,54	43,1
	G5.1	1,51	490	86,7	75,37	4,0
	G5.2	1,51	491	87,1	67,53	3,2
	G5.3	1,56	489	92,9	82,22	4,4
	PN1	1,82	558	25,7	88,70	3,5
	G8.3 MO	1,72	588	14,8	26,76	22,6
	Guil1	1,25	478	138,9	87,29	2,3
GRAISSESSAC	Sé1	1,41	477	107,1	54,53	3,3
	Sé2	1,31	524	29,1	50,37	35,1
	Sé3	1,36	482	86,9	12,78	4,7
	Sé41	1,40	473	105,2	17,88	4,8
	Sé4.2	1,40	474	111,9	29,19	3,8
	Sé4.3	1,46	490	42,6	39,82	10,1
	Sé5	1,46	481	86,3	62,71	3,5
	Sé6	1,45	522	32,6	52,32	34,8
	RG1	1,25	475	96,2	58,98	4,9
	RG2	1,20	539	14,3	21,18	43,4
	RocCamp	1,48	555	26,8	70,05	27,7
	Ray	1,46	483	59,2	53,93	9,2
	Mou1	1,39	513	34,0	51,72	42,2
	Pa1	2,05	609	5,7	54,20	34,0
	Cad2	2,15	600	9,8	47,53	25,3
	Cad1	2,05	612	11,0	73,80	23,4
	Sal	1,49	524	3,9	9,51	55,9
	Sal'	1,45	528	6,0	3,65	46,5
DETROIT DE RODEZ	E1	0,61	433	155,0	60,79	9,2
	E3	0,68	433	64,0	14,84	44,5
	Pou 1	0,66	431	122,3	26,00	32,7
	Pou2	0,61	446	188,2	35,87	8,5
	Ber1	0,71	439	164,7	49,65	7,9
	Ber2	0,80	439	53,9	20,22	49,9
	Ber3	0,92	438	52,6	47,58	31,5
	Ber4	0,77	491	46,6	66,18	13,3
	Ber4'	0,77	441	34,9	4,01	40,8
	Ga1	0,73	440	213,4	44,46	9,5
	Ay1	0,63	440	15,6	33,18	64,4
	Me1	1,05	445	204,0	37,31	7,7
ARGENTAT	A1	0,64	440	25,4	21,67	65,3
	A2	0,65	439	76,8	47,61	41,1
	A3	0,69	564	8,4	31,04	74,2
	A3'	0,60	551	17,5	10,20	71,5
BOSS	B1	1,37	564	25,0	70,74	2,4
	B2	1,68	581	18,0	45,74	45,7
	B3	1,43	562	36,0	38,77	38,8
LAPLEAU	LM1	1,06	486	84,0	73,8	5,2
	LM2	1,03	470	121,0	52,65	4,7
	LM3	1,20	494	94,0	46,67	10,9
	LM4	0,83	500	14,0	7,52	81,1
RO. NE.	RN1	1,42	475	63,0	23,03	10,9
	RN2	1,45	489	68,0	8,01	12,5
	RN3	1,35	533	18,0	6,17	61,4

Tableau IV.1 : valeurs des principaux paramètres organiques des échantillons étudiés - les données grisées proviennent de Copard et al. (2000) et ne sont pas modifiées

1) Rappel sur les valeurs de paléoflux thermique estimées dans certains bassins (Copard et al., 2000)

*Argentat (Fig. IV.3-3), Détroit de Rodez (Fig. IV.3-4)
et Bosmoreau-les-Mines (Fig. IV.3-1)*

L'analyse des charbons prélevés à l'affleurement a révélé que le modèle d'évolution thermique appliqué au bassin de Brives (Masclé, 1998) peut également l'être pour le Détroit de Rodez ainsi que pour le bassin d'Argentat. Les échantillons de Bosmoreau-Les-Mines, plus matures (Tab.IV.1) et conformes aux T_{max} de Masclé (com.pers.), paraissent aussi s'accorder avec ce même modèle, avec des flux thermiques élevés de l'ordre $150-180 \text{ mW.m}^{-2}$ à la base des sédiments, pendant le Stéphano-autunien.

Lapleau-Maussac (Fig. IV.3-2)

La distribution des T_{max} des charbons du Carbonifère supérieur de Lapleau-Maussac est relativement hétérogène puisqu'elle varie de 470°C à 500°C . Compte tenu de la maturité intermédiaire de ces échantillons, comparée à celle des charbons des ensembles [Argentat - Détroit de Rodez] et Bosmoreau-Les-Mines, il est possible d'envisager des flux thermiques compris entre $120-140 \text{ mW.m}^{-2}$. La différence d'enfouissement entre l'échantillon LM4 ($Ro=0,83\%$), lithostratigraphiquement plus élevé ($\sim 300\text{m}$) et ses voisins ($Ro=1,05\%$) suffit à expliquer cette différence de Ro .

Roujan-Neffiès (Fig. IV.3-6)

Le Paléozoïque supérieur a là encore probablement été soumis à un régime hyperthermique comme l'ont été les bassins des Cévennes et la bordure ardéchoise (Wang et Courel, 1993; Disnar et al., 1995). Néanmoins, il est difficile d'évaluer le paléoflux thermique en raison des incertitudes qui subsistent sur l'histoire et l'enfouissement sédimentaire dans ce bassin. Cependant, les valeurs de Ro étant identiques à celles de Bosmoreau-les-Mines (Tab. IV.1), le bassin de Roujan-Neffiès a vraisemblablement enregistré des paléoflux thermiques, à la base des sédiments, pendant le Stéphano-autunien, comparables à ceux de Bosmoreau-les-Mines (soit $150-180 \text{ mW.m}^{-2}$).

Graissessac (Fig. IV.3-5)

Becq-Giraudon et Gonzalez (1986) ont démontré qu'à Graissessac, la répartition de dômes thermiques est fonction du compartimentage tectonique du bassin. En considérant un enfouissement et une durée de l'houillification similaires à ceux supposés précédemment, le degré de maturité des charbons doit donc pour l'essentiel, dépendre de la structuration du bassin dans lequel les dômes thermiques se sont individualisés, ainsi que de la chaleur dégagée par ces dômes. Il semble que cette intensité soit directement liée au cycle métamorphique tardi-hercynien qui a affecté la zone axiale de la Montagne Noire, située au SW du bassin. De ce fait, les dômes thermiques sont d'autant plus intenses que la distance qui les sépare de la zone axiale est courte. L'augmentation du rang des charbons d'Est en Ouest constatée par notre étude, confirme la distribution et l'évolution spatiale de l'intensité de ces dômes. On peut donc estimer des paléoflux thermiques de plus de 180 mW.m^{-2} pour la zone occidentale. Dans les mêmes conditions, le secteur oriental devait subir des flux correspondant à ceux de Bosmoreau, si l'on se fonde sur les Ro .

2) Paléoflux thermiques du bassin de la Loire (Fig. IV.3-15)

Selon le tableau IV.1, la réflectance des charbons prélevés à l'extrémité Ouest du bassin de la Loire (nommé G(n), Fig. I.4, secteur des Rieux) est proche de celles fournies par les charbons de Bosmoreau-les-Mines et de Graissessac Est, (1,4% contre 1,5%). A l'instar des charbons carbonifères provenant des sondage GPF (Disnar et al., 1995, 1997), issus de la même bordure du MCF, on peut supposer un paléoenfouissement similaire de l'ordre de 1500-2000m nécessaires à la maturation des charbons de ce bassin. En première approximation, il est possible pour ce secteur du bassin de Loire, d'estimer un flux thermique, équivalent ou légèrement supérieur à celui de Bosmoreau-les-Mines, soit 160-180 mW m⁻².

Les charbons prélevés à la Béraudière (Fig. I.4) possèdent des R_o compris entre 0,8 et 0,9%, soit légèrement supérieurs à ceux du groupe [Argentat-Détroit de Rodez-Brives] (Masclé, 1998) et un T_{max} compris entre 445-433°C, équivalent à ce même ensemble (Tab. IV.1). De ce fait, on peut s'attendre à des paléoflux thermiques du même ordre de grandeur, voire un peu plus forts que ceux évalués à Brives et appliqués à Argentat et au Détroit de Rodez, soit 110-130mW.m⁻².

Si on se réfère à la Fig. IV.1' empruntée à Alpern (1969), les différents ΔR_o exprimés en %.100m⁻¹ montrent des valeurs hétérogènes selon les sondages examinés. Cette hétérogénéité aurait pu être verticale, à savoir de forts gradients à la base de la série sédimentaire diminuant au fur et à mesure que l'on s'élève dans la série (si on considère un enregistrement continu de la colonne sédimentaire en tout point du bassin). Cette tendance aurait été, de plus, conforme avec celle présentée par l'évolution du flux thermique qui baisse à partir du milieu de l'Autunien, et également avec la progression de la réflectance avec l'enfouissement (Koch, 1974 dans Robert, 1985). Cependant l'examen détaillé de la figure IV.1' montre qu'il n'en est rien : ainsi, les séries de la Varenne et de la Béraudière montrent des gradients deux fois plus élevés que celui de la Tour (0.03%.100m⁻¹), série qui pourtant se situe, d'un point de vue lithostratigraphique entre les autres. Les différents ΔR_o calculés (Tab. IV.2) sur certains sondages (Fig. IV.1) par Alpern (1969) indiquent donc rigoureusement une hétérogénéité spatiale de la thermicité dans ce bassin, pendant le processus de houillification.

En première approximation, on peut estimer que ces échantillons ont été soumis à un ΔR_o équivalent à celui calculé par Alpern (1969) pour les sondages réalisés à proximité de nos échantillons (Fig. IV.1). A partir de ces ΔR_o , il est cependant difficile de tirer des estimations sur la valeur de la réflectance aux profondeurs qui nous intéressent, soit 1500-2000m. En effet, d'une part, la réflectance suit une courbe logarithmique (ou log linéaire en échelle semi-log) avec la profondeur et d'autre part, les coefficients appliqués à l'équation mathématique sont différents selon l'histoire thermique du sondage analysé (Koch, 1974 dans Robert, 1985). Compte tenu de l'évolution de R_o avec la profondeur, l'exploitation de tels ΔR_o reste donc limitée.

3) Données des Houillères

L'accès à un certain nombre de sondages a pu être possible au cours de ce travail. Malheureusement, en l'absence de données de réflectance, peu d'analyses des teneurs en matière volatiles "MV sur pur" ont été réalisées. Néanmoins, il a été possible de réaliser un profil de sondages dont les couches ont été analysées et reconnues. Celui-ci est représenté sur la figure IV.1. A partir du tableau AIV.1 regroupant les données des sondages, il est possible de calculer des gradients de MV exprimés en %.100m⁻¹, ces teneurs en MV peuvent ensuite être converties en R_o selon la relation empruntée à Noël (1964) :

$$MV = 10^{(1.89047 - 0.35831 Ro)} \text{ ce qui revient à } \\ Ro (\%) = (1.89047 - \log MV) / 0.35831$$

De ce fait connaissant la profondeur des couches et leurs Ro , il est possible de calculer des gradients de Ro qui peuvent ensuite être comparés avec ceux obtenus par Alpern (1969) pour certains sondages (Tab. IV.2).

<i>sondages</i>	$\Delta Ro (\%.100m^{-1})$	<i>auteurs</i>
<i>Exploitation Béraudière</i>	0.06	<i>Alpern (1969)</i>
<i>La Tour</i>	0.03	
<i>Expl. Varenne - St Charles</i>	0.067	
<i>Expl. Couriot - F. des Passerelles</i>	0.05	
<i>E4</i>	0.164	
<i>E8</i>	0.226	
<i>E10</i>	0.413	
<i>E9</i>	0.418	
<i>D2</i>	0.291	

Tableau IV.2 : comparaison des ΔRo de différents sondages provenant du bassin de la Loire d'après les données des Houillères (1953) et de Alpern (1969).

De prime abord, l'examen du tableau IV.2 souligne clairement une grande différence entre les gradients obtenus par Alpern (1969) et ceux que nous avons calculés d'après les sondages. Les sondages étudiés par Alpern (1969) sont situés beaucoup plus à l'Est et au Sud que ceux étudiés dans ce travail (Fig. IV.1). Seul le ΔRo calculé à l'exploitation de la Varenne ($0.067\%.100m^{-1}$) semble dessiner une augmentation du flux thermique vers l'Ouest ce que confirment les valeurs que nous avons calculées. Cette répartition géographique suggérerait donc à nouveau des variations de flux thermiques au sein même du bassin. De plus, il apparaît que les gradients les plus forts que nous avons calculés sont localisés aux abords de la faille de Dourdel et impliqueraient probablement donc l'enregistrement d'une hyperthermicité locale engendrée par la venue d'un flux de chaleur (fluides ?) par cette faille.

Il est tentant de déterminer les gradients géothermiques qui ont été enregistrés par ces sondages. Pour ce faire, il ne s'agit pas d'extrapoler le ΔRo à l'échelle kilométrique et d'en tirer les températures effectives à 1km de profondeur, la réflectance n'évoluant pas linéairement avec la profondeur (Hacquebard, 1974, Koch, 1974). La solution consiste à convertir en température la réflectance de la première couche de charbon mesurée ainsi que la dernière afin d'établir un gradient de température effectif sur la différence d'enfouissement entre ces deux couches. Ce gradient peut ensuite s'extrapoler pour un kilomètre sachant que la température suit une relation globalement linéaire dans la croûte continentale et donc dans les séries sédimentaires (Liboutry, 1982). Cette opération a été effectuée grâce à la méthode de Barker et Pawlewicz (1994) qui prônent l'utilisation de la réflectance comme géothermomètre (Vitrinite Reflectance Geothermometer VRG; II.1.2.4). Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau IV. 3.

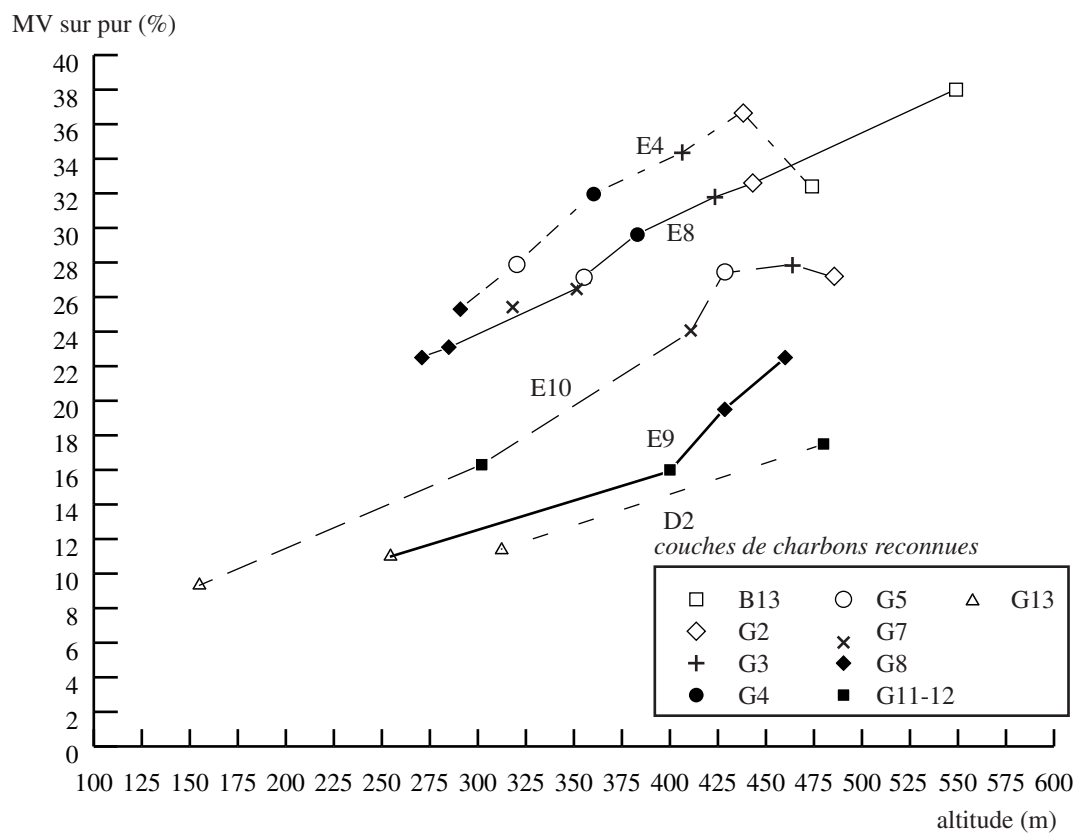


Figure IV.2 : diagramme teneurs en MV / altitude des principales couches reconnues sur le profil NW-SE de sondages : E4, E8, E10, E9, D2 localisés près du puits Poule Noire, (voir Fig. IV.1 pour leur localisation)

<i>sondages</i>	<i>Ro_{min}</i> (%)	<i>Ro_{max}</i> (%)	<i>épaisseur</i> <i>entre les couches</i> (m)	<i>T_{min}</i> (°C)	<i>T_{max}</i> (°C)	<i>paléogradient</i> <i>géothermique</i> (°C.km ⁻¹)
<i>E4</i>	<i>1,06</i>	<i>1,36</i>	<i>183,1</i>	<i>140</i>	<i>160</i>	<i>109</i>
<i>E8</i>	<i>0,87</i>	<i>1,50</i>	<i>278,15</i>	<i>125</i>	<i>169</i>	<i>158</i>
<i>E10</i>	<i>1,27</i>	<i>2,65</i>	<i>334,18</i>	<i>154</i>	<i>214</i>	<i>180</i>
<i>E9</i>	<i>1,50</i>	<i>2,36</i>	<i>205,5</i>	<i>169</i>	<i>205</i>	<i>175</i>
<i>D2</i>	<i>1,81</i>	<i>2,32</i>	<i>175,2</i>	<i>184</i>	<i>203</i>	<i>108</i>

Tableau IV.3 : estimation des paléogradients géothermiques moyens sur chaque sondage

Les valeurs des paléogradients géothermiques moyens ne font que confirmer l'importance du rôle de la faille de Dourdel dans les transferts de chaleur durant le Paléozoïque supérieur. En effet, à distance de cette faille, aux extrémités du profil considéré (E4 et D2), les valeurs de paléogradients qui sont identiques sont également les plus faibles de celles des sondages étudiés. En revanche, les sondages situés à proximité de la faille sont caractérisés par des valeurs beaucoup plus élevées. Ces gradients seront comparés avec ceux estimés à partir des PTME des charbons prélevés à l'affleurement, dans la section suivante.

Au total, l'examen des différents sondages suggère que le bassin de la Loire a enregistré une hyperthermicité hétérogène. Ainsi, une hyperthermicité plus prononcée qui aurait été enregistrée dans la partie Ouest du bassin de la Loire, serait encore plus intense en se rapprochant des failles actives (Dourdel). La répartition spatiale de cette hétérogénéité est, de plus, confortée par les différents flux thermiques enregistrés par les charbons prélevés à l'affleurement mais également par la présence des silicifications de Landuzière (Fig. I.4) qui sont vraisemblablement des témoins rémanants et superficiels d'une activité thermique profonde et intense. En effet, le secteur des Rieux (Fig. I.4), où ont été prélevés les échantillons G(n), a enregistré des flux de l'ordre de 160-180 mW m², beaucoup plus élevés que ceux calculés pour le secteur de la Ricamarie / la Béraudière (110-130 mW m²).

Si l'on s'intéresse maintenant à l'évolution des teneurs en MV d'une couche donnée dans l'ensemble des sondages (Fig. IV.2), il apparaît que les teneurs en MV d'une couche (exemple G8) ne varient pas avec l'altitude. Deux explications peuvent être retenues pour expliquer ce résultat. La première consiste à supposer que les couches phytogènes se seraient développées à des altitudes différentes et de ce fait, auraient subi un paléoenfouissement différent du fait de cette variation d'altitude. La seconde implique l'acquisition du degré de maturité avant une phase de plissement qui aurait provoqué cette variation d'altitude. L'examen des différentes coupes réalisées par les Houillères (1953) révèle plutôt le caractère plissé des couches avec un pendage vers le SE et favorise donc l'hypothèse d'une houillification anté-plissement.

L'analyse détaillée de la Figure IV.2 montre que les couches Gruner 5 à 13 possèdent une teneur en MV indépendante de l'altitude, alors que celles comprises entre la 4^{ème} Gruner et la 13^{ème} Beaubrun voient étonnamment leur teneur augmenter avec la baisse de leur altitude. Ceci suggère que la maturation thermique de la MO, comprise entre B13 et G4, est liée à une augmentation de flux de chaleur, notamment grâce à la faille de Dourdel ou une de ses satellites, qui affecte la série entre la 4^{ème} et la 5^{ème} Gruner, ce qu'atteste par ailleurs l'examen détaillé des sondages. Ces flux de chaleurs affectant les formations supérieures seraient donc moins intense que ceux affectant les charbons situés à la base des sondages et seraient donc sans aucun effet sur la reprise de leur maturation.

En dépit des diverses incertitudes sur les résultats et/ou leur interprétation, il s'avère certain que l'ensemble des bassins étudiés a subi un régime hyperthermique, probablement contrôlé par les accidents du socle qui les compartimentent, régime intimement lié à la formation de plutons granitiques en profondeur. En l'occurrence, certaines failles peuvent être définies comme des vecteurs de la propagation des flux thermiques à l'instar de ce qui a été observé présentement dans le bassin de la Loire, à Blanzky-Montceau (Golitsyn et al., 1997) et à Meisseix (Robert et al., 1988). La compréhension des hyperthermicités relève donc principalement de la connaissance du régime tectonique et de l'activité du socle à un moment donné de l'histoire des bassins.

IV.2.2 Détermination des PTME

Les PaléoTempératures Maximales d'Enfouissement "PTME" peuvent être déterminées à partir ❶ des paléoflux thermiques estimés, ❷ par la connaissance de la durée de houillification ou bien ❸ par des méthodes purement "organiques". 4 méthodes différentes, décrites ci-après, ont été confrontées; leurs résultats consignés dans le tableau IV.5. Les "méthodes organiques" ont l'objet d'une présentation plus détaillée dans le chapitre II. C'est aussi dans cette section que sont présentés les résultats d'une réévaluation des PTME de charbons précédemment étudiés (Copard et al. 2000).

1) Evaluation des valeurs des PTME selon 4 méthodes distinctes

1 - Nous avons d'abord estimé les paléogradient géothermiques (régnant pendant la houillification) d'après les flux thermiques énoncés auparavant (IV.2.1.1), en supposant une conductivité thermique moyenne des sédiments sous-jacents aux couches de charbon de $4 \cdot 10^{-3} \text{ cal cm}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ (Tab. IV.4). Les limites de cette méthode tiennent essentiellement aux incertitudes concernant le paléoflux thermique, et son extrapolation à différents bassins. Pour simplifier, Ce flux est considéré comme constant durant toute la durée de la houillification; l'enfouissement maximal nécessaire à la houillification, atteint pendant le Paléozoïque supérieur (Masclé, 1998) étant supposé identique dans tous les bassins (i.e. : 1500-2000m).

<i>bassin</i>	<i>Ro moyen (%)</i>	<i>flux thermique (mW.m⁻²)</i>	<i>gradient géothermique (°C.km⁻¹)</i>
<i>Argentat</i>	<i>0,65</i>	<i>100 / 120</i>	<i>60 / 70</i>
<i>Détroit de Rodez</i>	<i>0,7</i>	<i>100 / 120</i>	<i>60 / 70</i>
<i>Lapleau-Maussac</i>	<i>1,05</i>	<i>120 / 140</i>	<i>70 / 85</i>
<i>Bosmoreau-les-Mines</i>	<i>1,4</i>	<i>150 / 180</i>	<i>90 / 110</i>
<i>Roujan - Neffiès</i>	<i>1,4</i>	<i>150 / 180</i>	<i>90 / 110</i>
<i>Graissessac Est</i>	<i>1,4</i>	<i>150 / 180</i>	<i>90 / 110</i>
<i>Graissessac Ouest</i>	<i>2</i>	<i>200 / 210</i>	<i>120 / 125</i>
<i>St Etienne Rieux</i>	<i>1,5</i>	<i>160 / 180</i>	<i>95 / 110</i>
<i>St Etienne (Béraudière)</i>	<i>0,85</i>	<i>110 / 130</i>	<i>65 / 80</i>

Tableau IV.4 : paléoflux thermiques supposés avoir affecté le Carbonifère supérieur des bassins et leur conversion en gradient géothermique sous une conductivité moyenne de $4 \cdot 10^{-3} \text{ cal.cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$ (flux estimés à partir de Masclé, 1998).

2 - Notre seconde approche se fonde sur l'utilisation des valeurs de R_o et sur les abaques temps/température de Karweil, modifiées par Bostick (1971; Fig. AII.4) où la durée de houillification est supposée être égale à l'âge des charbons. La modification de Bostick (1971) porte sur la définition des abaques qui ne correspondent pas systématiquement à l'âge des charbons, mais traduisent la durée effective de houillification. La connaissance de la durée de la maturation des charbons s'avère donc cruciale pour l'utilisation de cette méthode. Nous utiliserons donc les deux durées estimées à partir des considérations thermiques et tectono-stratigraphiques préalablement énoncées soit 20-25 Ma ou 35-40 Ma. Pour un compartiment tectonique donné, les échantillons proviennent d'un même horizon stratigraphique, ce qui permet de calculer des valeurs moyennes de R_o représentatives de chaque bassin (Tab. IV.4).

3 - Cette méthode se base sur la détermination de la PaléoTempérature Maximale d'Enfouissement (MPTB, Disnar, 1994) calculée à partir d'un paramètre cinétique noté T_{min} lui-même déterminé graphiquement à partir du pic S_2 de pyrolyse RE de la MO (Disnar, 1994, voir aussi chapitre III.3.1). Une valeur estimée d'un gradient thermique géologique, exprimée en $^{\circ}\text{C Ma}^{-1}$, doit être également prise en compte, celui-ci correspond au produit du gradient géothermique classique et de la subsidence.

4 - Cette dernière méthode est basée sur l'utilisation de la mesure du pouvoir réflecteur de la vitrinite pour calibrer le T_{peak} (utilisation de R_o en tant que géothermomètre, VRG) qui est considéré comme un paramètre thermique absolu (Barker et Pawlewicz, 1994; II.1.2.4). Contrairement au classique modèle cinétique, permettant de prédire l'évolution thermique d'un bassin selon l'évolution de R_o , la méthode VRG considère le temps comme un facteur d'influence limitée et la température comme le facteur principal influençant l'évolution de la réflectance. Autrement dit, cette méthode fournit une relation directe entre la valeur de la réflectance et les PTME que nous recherchons.

<i>basin</i>	<i>R_o moyen (%)</i>	<i>Orogenèse</i>	① <i>gradient géothermique supposé ($\pm 10^{\circ}\text{C}$)</i>	② <i>R_o (abaques de Karweil) ($\pm 10^{\circ}\text{C}$)</i>	③ <i>méthode basée sur le T_{max} (pyrolyse RE6)</i>	④ <i>méthode basée sur R_o (VRG) ($\pm 3^{\circ}\text{C}$)</i>
<i>Argentat</i>	0,65	<i>saalienne</i>	100	110	117\pm10	104
<i>Dét.Rodez</i>	0,70	<i>palatine</i>	100	90	110\pm5	104
<i>Lapleau</i>	1,05	<i>saalienne</i>	115	140	135\pm5	140
		<i>palatine</i>	115	110	125\pm5	140
<i>Bosmoreau Graissessac Est - Neffiès</i>	1,40	<i>saalienne</i>	150	155	168\pm10	163
		<i>palatine</i>	150	125	155\pm10	163
		<i>saalienne</i>	185	180	145\pm10	192
<i>Graissessac Ouest</i>	2,00	<i>palatine</i>	185	150	135\pm10	192
		<i>saalienne</i>	155	157	165 \pm 5	169
<i>St Etienne Rieux</i>	1,50	<i>palatine</i>	155	130	155 \pm 5	169
		<i>saalienne</i>	110	115	120 \pm 10	123
<i>St Etienne Béraudière</i>	0,85	<i>saalienne</i>	110	100	110 \pm 10	123
		<i>palatine</i>	110	100	110 \pm 10	123

Tableau IV.5 : estimations des PTME enregistrées par les charbons prélevés à l'affleurement, d'après 4 méthodes distinctes (les PTME en gras ont été publiées dans Copard et al., 2000)

NB : les intervalles de paléoflux ainsi que la valeur fixée de la conductivité (Tab. IV.4) conduisent à des incertitudes sur les PTME déterminées avec le gradient géothermique. Avec les abaques de Karweil les incertitudes proviennent principalement de la durée de houillification. Les incertitudes sur les PTME calculées à partir des paramètres RE6, proviennent essentiellement de la méconnaissance de la subsidence. Enfin celles obtenues à partir du paramètre VRG sont liées aux valeurs mini et maximales des Ro mesurées sur un bassin ou un compartiment tectonique donné, ainsi que de la méconnaissance du rôle du temps sur la maturation de la MO.

2) Nouvelles implications sur la houillification des charbons

Dans l'ensemble, la considération des PTME suggère que l'orogénèse saalienne, à la limite du Permien supérieur/inférieur, marque la fin de la maturation des charbons analysés, soit une durée de houillification de 20 – 25 Ma. En effet, les deux premières méthodes ont permis d'obtenir des paléotempératures semblables pour l'ensemble des bassins hormis le bassin de Lapeau-Maussac qui présente une paléotempérature estimée à partir de la première méthode, inférieure à celle obtenue par la seconde approche. Les 3^{ème} et 4^{ème} modèles, qui sont indépendants des considérations tectono-sédimentaires décrites dans les précédents paragraphes, fournissent des PTME assez homogènes hormis pour le compartiment tectonique ouest de Graissessac. Il est également à noter que les deux dernières méthodes fournissent des PTME supérieures à celles données par les deux premières. Sachant que la méthode n°1 se base sur des flux extrapolés et un enfouissement postulé, et que la seconde est fonction d'une durée de houillification estimée, il est logique de suggérer que ces deux méthodes conduisent à des PTME moins fiables que les deux dernières. En effet, deux contraintes majeures peuvent être la source des plus faibles PTME calculées par les deux premières méthodes :

- ❶ Il est fort probable que la durée de houillification, qui d'après le tableau IV.5, semble mieux s'accorder avec la phase saalienne (20 – 25 Ma), soit plus courte. Ainsi, dans l'ensemble, pour obtenir des températures similaires aux deux dernières méthodes, il suffirait d'envisager une durée de houillification proche de 12 – 15 Ma.
- ❷ On peut également supposer que les paléoflux thermiques effectifs à la base de la série sédimentaire soient erronés, ce qui entraînerait alors des gradients géothermiques trop approximatifs. Toutefois on peut également envisager que les paléoenfouissements de 1500 – 2000m supposés, soient sous-estimés.

La première contrainte, qui est effective dans la méthode basée sur les abaques de Karweil modifiées par Bostick (1971), paraît assez vraisemblable, une houillification de 12 à 15 Ma n'est pas impossible comme l'ont remarqué Robert et al. (1988) pour les charbons stéphanien de Meisseix.

La seconde source d'erreur concerne la méthode basée sur le gradient géothermique et donc sur les estimations du flux et de l'enfouissement. L'idée qu'un enfouissement puisse être plus important que 1500-2000m doit être écartée sachant que la plupart des auteurs ont suggéré un enfouissement de cet ordre pour permettre d'atteindre un tel degré de maturité de la MO d'âge Carbonifère. En revanche, pour les bassins où le gradient géothermique a été extrapolé, une sous-estimation est tout à fait concevable.

Pour les bassins d'Argentat et du Déroit de Rodez, les 4 méthodes fournissent des résultats cohérents entre eux, les erreurs ❶ et ❷ soupçonnées pour les deux premières méthodes sont donc minimales et l'idée d'une houillification de 20-25 Ma sous un enfouissement de 1500m selon un gradient géothermique de 60 à 70 °C.km⁻¹ est acceptable.

A Lapleau, les trois dernières méthodes montrent des PTME quasi-identiques. En tenant compte de la source d'erreur (❷), il est donc fort probable que le paléoflux thermique soit sous-estimé. L'obtention d'une telle température (140°C) sous 1500m ne peut se faire que sous un gradient géothermique proche de 90°C.km⁻¹ soit des flux de l'ordre de 150mW.m⁻².

Compte tenu des incertitudes, les PTME calculées sur l'ensemble Bosmoreau, Neffîès et Graissessac Est sont assez voisines, les estimations du flux et de l'enfouissement ainsi que de la durée de la houillification paraissent correctes. Toutefois, les valeurs plus faibles des PTME obtenues par les méthodes 1 et 2 suggèrent un gradient géothermique légèrement sous-estimé qui devrait être plutôt proche de 105°C.km⁻¹ et une durée de houillification vraisemblablement plus courte que celle estimée.

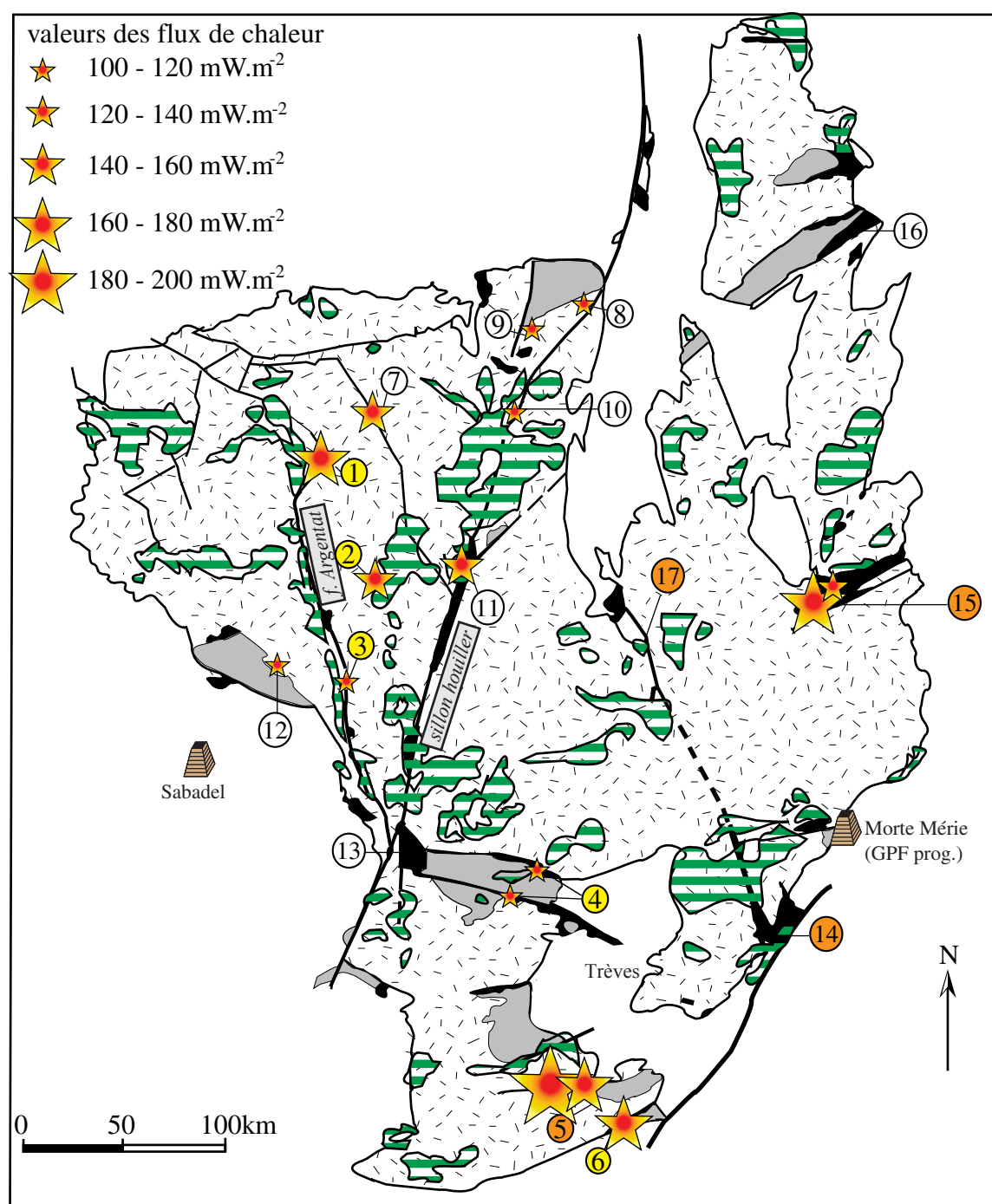
En revanche, pour Graissessac Ouest, la valeur de la PTME calculée selon la méthode ❸ est inférieure aux 3 autres estimations, et ce, en dépit d'une anomalie positive de T_{max} : la faible pente ascendante du pic S₂ (III.3.1) que présentent les échantillons explique au moins partiellement la faible valeur de T_{min} utilisée pour les estimations et donc la faiblesse relative de la PTME (nous reviendrons ultérieurement sur ces problèmes d'allure du pic S₂). Par ailleurs, les trois méthodes fournissent des PTME assez homogènes et confirment que nos estimations sont correctes.

De même pour les échantillons les plus matures de Saint-Etienne, les PTME semblent homogènes quoique légèrement sous estimées pour les deux premières méthodes. Des gradients proches de 110°C.km⁻¹ seraient préférables pour obtenir des températures de 165°C sous 1500m d'enfouissement et selon une durée de houillification légèrement inférieure à 20-25 Ma. La valeur de R_o (1,72%) de l'échantillon G8, situé à 100-150m plus bas que G5 (R_o = 1,5%) s'explique aisément sous un tel paléogradient géothermique proche de 110°C.km⁻¹.

Les mêmes suggestions peuvent être envisagées pour les échantillons les moins matures de Saint-Etienne, un gradient plutôt proche de 80°C.km⁻¹ ainsi qu'une houillification légèrement plus rapide sont à envisager pour que les PTME se rapprochent de celles fournies par les deux dernières méthodes.

Enfin, la compilation des données obtenues sur les échantillons d'affleurement du bassin de la Loire avec celles des sondages, confirme l'existence d'un "point chaud" sur le flanc Ouest de ce bassin. On remarquera que les paléogradient géothermiques calculés pour le sondage D2 et l'affleurement des Rieux, espacé de moins de 3 km, sont très voisins (108 et 100-110°C.km⁻¹). Cette augmentation locale du flux de chaleur est, de plus, accentuée par l'action de failles - notamment de celle de Dourdel -, qui facilitent la migration de ce flux. Ce résultat n'est pas sans rappeler les observations de Desrousseaux (1937) qui montrent clairement une diminution des teneurs en MV d'une même couche aux abords de certains accidents. De tels gradients supérieurs à 100°C.km⁻¹ ne sont pas non plus sans rappeler ceux estimés par Disnar et al. (1995, 1997) sur la bordure ardéchoise, soit sur la même bordure Est du MCF.

Une compilation à jour des flux thermiques estimés pour les bassins analysés est présentée dans la figure IV.3. La mise à jour des flux se fonde sur les gradients géothermiques réévalués à partir des méthodes directes de caractérisation des PTME (Barker et Pawlewicz, 1993; Disnar, 1994). Enfin une échelle stratigraphique qui répertorie toutes les informations bibliographiques mentionne également la réévaluation des durées de houillification (Fig. IV.4).

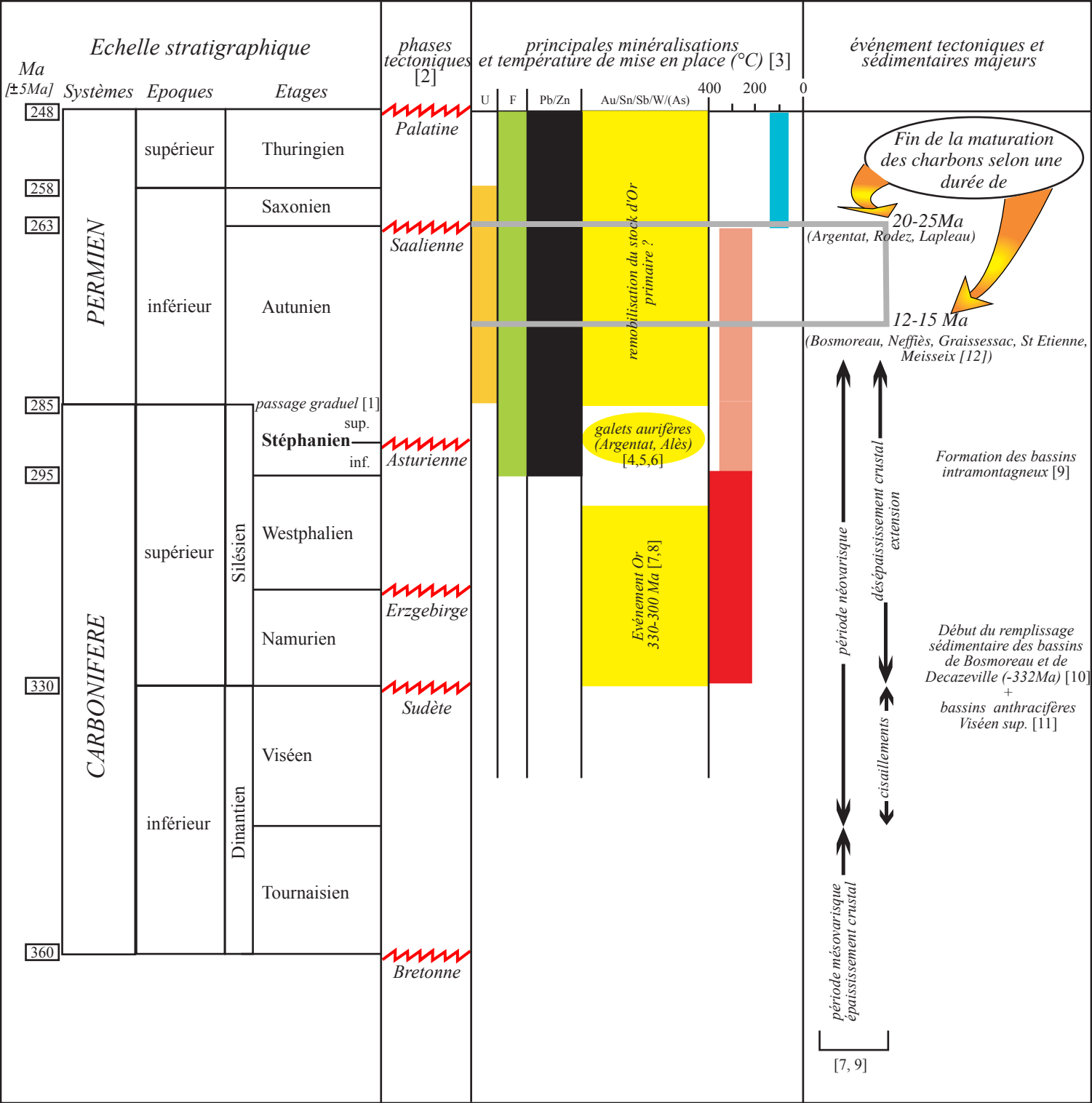


anomalies As / Au	Permien	socle
Mésos et Cénozoïque	Stephanien	

1 : Bosmoreau-Les-Mines - 2 : Lapleau-Maussac - 3 : Argental - 4 : Détroit de Rodez
 5 : Graissessac - 6 : Roujan - Neffiès - 7 : Ahun - 8,9 : Noyant - 10 : Saint-Eloy-les-Mines
 11 : Meisseix - 12 : Brives - 13 : Decazeville - 14 : Alès - 15 : Saint-Etienne - 16 : Blanzy-Montceau
 17 : Lugeac

Figure IV.3 : carte générale du Massif Central - localisation des principaux bassins permo-carbonifères auxquels on adjoint les nouvelles intensités des flux de chaleur estimés à partir de méthodes directes de détermination des PTME

les numéros dont le cercle est :
 en rouge correspondent aux bassins étudiés dans ce mémoire,
 en jaune ceux analysés par Copard et al. (2000),
 en blanc les bassins dont les flux ont été simplement évalués par Copard et al. (2000)



Références :

1 : Becq-Giraudon et al. (1995)	6 : Bouchot et al. (1999)	11 : Bertaux et al. (1993)
2 : Feys (1989)	7 : Bouchot et al. (1997)	12 : Robert et al. (1988)
3 : Jébrak (1989)	8 : Roig et al. (1997)	
4 : Becq-Giraudon (1997)	9 : Faure (1995)	
5 : Becq-Giraudon et al. (1999)	10 : Bruguier et al. (1998)	

Figure III.6 : Echelle stratigraphique du Paléozoïque supérieur et comprenant les durées de houillification

Au total, il apparaît que les méthodes directes d'estimation des PTME (i.e. indépendantes de l'enfouissement, de la durée de houillification et des paléoflux thermiques mis en jeu) présentent des résultats cohérents (eu égard à certaines causes d'incertitudes comme celles liées à la forme du pic S_2 de la pyrolyse RE6, pour les charbons de Graissessac Ouest). Les incertitudes liées aux extrapolations du paléoflux thermique contribuent aux erreurs de calcul des PTME issus de la 1^{ière} méthode. Nous avons également insisté sur un enfouissement de 1500-2000 supposé constant pour l'ensemble des bassins étudiés. Toutefois, cet enfouissement peut être, dans certains cas, revu à la baisse, comme pour le Carbonifère de Lapleau, le secteur Ouest de Saint-Etienne et celui de Bosmoreau (Becq-Giraudon, com. pers.). Dans ce cas, les paléoflux thermiques doivent être fortement augmentés pour obtenir des PTME compatibles avec celles fournies par les deux dernières méthodes.

La durée de 20-25 Ma (soit la limite stratigraphique Autunien-Saxonien) précédemment annoncée (Copard et al., 2000) pour la maturation de la MO apparaît validée. Néanmoins, si on se réfère plutôt aux PTME fournies par les deux dernières méthodes, qui sont considérées comme plus fiables, la durée de houillification des charbons pourrait être plus brève (i.e. proche de 15 Ma).

IV.3 Etude de l'enregistrement de l'hydrothermalisme

IV.3.1 Préambule : occurrence d'évènements hydrothermaux

L'analyse de la thermicité des bassins intramontagneux a mis en évidence des régimes hyperthermiques, principalement contrôlés par l'activité du socle, et qui favorisent la genèse et la circulation de fluides hydrothermaux. Ces fluides sont notamment expulsés lors de la mise en place de plutons granitiques ou lors de la remontée de magmas (Bonin, 1995). Ces circulations remontent vers la surface à des vitesses de plusieurs kilomètres en quelques centaines de milliers d'années (Bonin, 1995) et utilisent les accidents "ancrés" dans le socle pour affecter les séries sédimentaires (Robert et al., 1988; Disnar, 1990; Golitsyn et al., 1997). Ils sont à même de modifier les paramètres de maturité (Ro , T_{max} , teneur en MV) des MO sédimentaires si leur température est supérieure aux PTME de la MO considérée. Dans notre étude, les PTME que nous avons préalablement calculées sur les charbons ne présentant pas d'anomalies de maturité (i.e. dont l'ensemble des paramètres de maturité indique un même rang) s'avèrent donc fondamentales car elles nous informent sur la limite de température que ces fluides doivent franchir pour pouvoir affecter la MO.

Dès lors, la caractérisation du rang, fournie par deux paramètres indépendants (Ro et T_{max}), est devenue l'outil essentiel de notre travail. Les anomalies positives de T_{max} par rapport au Ro constatées sur certains charbons, ont donc été, dans un premier temps, assimilées à la signature d'évènements hydrothermaux affectant les charbons (Copard et al., 2000, sous presse). En effet, l'augmentation théorique du T_{max} ne peut, *a priori*, se concevoir que si la température à laquelle est soumise la MO augmente, ce qui provoque alors le craquage thermique des constituants hydrocarbonés les moins stables et par voie de conséquence le déplacement du pic S_2 - et du T_{max} - vers les plus hautes températures (Espitalié et al., 1985; Disnar, 1994).

Les investigations que nous avons menées selon cette démarche ont abouti à la rédaction d'une communication, concernant l'enregistrement de l'hydrothermalisme dans le bassin de la Loire et également dans le Carbonifère de Lugeac (Fig.IV.3), sous presse dans la revue *International Journal of Earth Sciences*, et présentée ci-après.

IV.3.2 Un exemple de l'utilisation de la MO comme outil pour l'analyse d'évènements hydrothermaux (Copard et al., sous presse):

ANOMALOUS SILICIFICATIONS IN THE UPPER CARBONIFEROUS OF THE FRENCH MASSIF CENTRAL: TIMING AND TEMPERATURE CONSTRAINTS BY COMBINED GEOCHEMICAL AND ORGANIC MATTER STUDIES¹

Yoann COPARD (a), Laurent BAILLY (b), Jean-François BECQ-GIRAUDON (b), and Jean-Robert DISNAR (a)

(a) *Laboratoire de Géologie de la Matière Organique, ISTO, UMR 3113, Université d'Orléans, Bât. Géosciences - BP 6759, 45067 ORLEANS CEDEX 2 (France)*

(b) *BRGM - REM/MESY -BP 6009 - 45060- Orléans (France)*

Résumé

Les silicifications d'origine hydrothermale affectant certains des terrains carbonifères de Lugeac et de Saint-Etienne dans le Massif Central Français sont remarquables par les anomalies significatives en Au et en Ag qu'elles présentent. En fonction de leur condition de formation, nous distinguons deux types, l'un lié à des dépôts de geyser (St.-Etienne), l'autre à des circulations de fluides postérieures à la diagenèse des roches affectées (Saint-Etienne et Lugeac). Les températures des fluides responsables de ces manifestations hydrothermales ont été déterminées à partir des paramètres de rang de la matière organique, en l'absence d'inclusions fluides étudiables. Elles s'élèvent à 100°C à Lugeac et 150-165°C à Saint-Etienne. Les silicifications de Lugeac sont accompagnées de barytine et d'adulaire, ce qui permet de les assimiler au champs de filon à barytine / fluorine du district de Paulhaguet dans lequel se situe le Carbonifère de Lugeac. Un âge de 209 ± 8 Ma (Hettangien) a été attribué aux minéralisations de Paulhaguet et c'est l'âge que nous proposons pour la mise en place de la silicification ayant affecté le Carbonifère de Lugeac. Il y a eu ainsi plusieurs épisodes de circulations de fluides minéralisateurs à Au/Ag commençant vers -330 Ma et qui se seraient étendus sur une période allant au moins jusqu'au Lias.

Abstract

Hydrothermal silicification in some of the Carboniferous rocks at Lugeac and Saint-Etienne (French Massif Central) is noteworthy for its significant Au and Ag anomalies. Two types are distinguished according to the hydrothermal mode of formation: one associated with geyser deposits (St.-Etienne) and the other associated with fluid circulation through the rocks following diagenesis (St.-Etienne and Lugeac). In the absence of analysable fluid inclusions, we determined the temperatures of the fluids involved in the hydrothermal events from parameters used in ranking organic matter, i.e. 100°C at Lugeac and 150-165°C at St.-Etienne. Silicification at Lugeac was accompanied by barite and adularia, and so it can be associated to the barite/fluorite vein complex of the Paulhaguet District where the Lugeac Carboniferous deposits are located. Thus the age of 209 ± 8 Ma (Hettangien) assigned to the Paulhaguet mineralization is taken as the age of the silicification in the Lugeac Carboniferous. The circulation of Au/Ag mineralization fluids occurred several times, starting at around 330 Ma and apparently continuing at least up to the Lias.

Mots-clés: Massif Central Français, hydrothermalisme, silicifications, paléogeysers, fluides, Or, Argent, Matière Organique, maturation, paléotempératures, Carbonifère, Permien, Jurassique.

Key words: French Massif Central, hydrothermal activity, silicification, paleogeysers, fluids, gold, silver, organic matter, maturation, paleotemperatures, Carboniferous, Permian, Jurassic.

¹ les figures 1 et 2 de cette communication étant identiques à celles de la figure I.1, I.4 le lecteur est convié à se référer au chapitre I où elles sont présentées.

INTRODUCTION

Hydrothermal paleofields in the Variscan crust of the French Massif Central are known from the end of the Early Carboniferous (330 Ma) (Bouchot et al., 1997 a and b; Milesi et al., 1997). The paleosystems were characterized by hot fluids that circulated along major crustal faults, such as the Argentat Fault, generally giving rise to gold mineralization (Roig et al., 1997). These hot mineralizing circulations mainly affected the deep formations of the structure and, except for the maturation of coal in the Carboniferous basins (Copard et al., 2000), only rarely affected the shallower Late Paleozoic formations. Today, the only series that have been dramatically altered by hydrothermal activity are the continental Permian and Carboniferous successions at Saint-Etienne (Loire), La Queue (Allier) and Lugeac (near Brioude, Haute-Loire) (Fig. 1 voir Fig. I.1). This is expressed primarily as silicification of the rocks or by the deposition of commonly 0.5 to 2 m thick silica beds (Dorlhac and Amiot, 1881; De Maistre, 1963; Ngos III, 1984; Debriette, 1985). An important aspect of the research project "3D Mapping and Metallogeny of the Massif Central", conducted by the GeoFrance 3D Programme, was to examine the gold potential of these shallow silicified horizons, focusing first on the Late Carboniferous (Stephanian) sediments, whose estimated age is 300 Ma (Bouchot et al., 1997a,b).

The aim of this study is to complete these first investigations by studying the silicified formations at Saint-Etienne (Saint-Priest-en-Jarez and Landuzière) and Lugeac which were therefore sampled. After mineralogical and geochemical analysis, an attempt was made to estimate the temperatures of the hydrothermal fluids responsible for these silicifications. However, in these shallow environments of deposition, silica is poorly crystallized and it was not possible to obtain direct temperature values by microthermometric measurements on fluid inclusions. To make up for the absence of analysable fluid inclusions, we used maturation parameters on samples of organic matter (OM) taken in the host rocks, near the silicified series. Certain OM parameters, such as vitrinite reflectance (R_o) and T_{max} , can indicate the maximum paleotemperatures to which an OM sample was subjected during burial and can also be used to trace possible hydrothermal activity in the absence of other indicators. Other parameters, such as the Hydrogen Index (HI) and Oxygen Index (OI), provide information on the degree of hydrogenation/oxidation (Espitalié et al., 1985).

GEOLOGIC SETTING

1- Saint-Etienne

The Saint-Etienne Basin is a N45°E southward-dipping half graben (De Maistre, 1963) (Fig.2 voir Fig.I.4). To the north, it unconformably overlies the Monts du Lyonnais metamorphic series, and to the south it is in contact with gneiss and granites of the Mont Pilat series at the northern edge of the Velay Massif. The opening of the basin was governed by normal shear movement of the Pilat Fault to the south during the episode of crustal thinning that marked the Stephanian-Autunian period in the inner Variscan zones (Malavieille et al., 1990; Faure, 1995). The basin is filled with siliciclastic and continental sediments accompanied by episodes of rhyolitic volcanism traditionally associated with the hydrothermal silicifications of the Carboniferous series in the northwestern part of the basin (De Maistre, 1963; Ouazzani, 1989). Two main types of silicification can be distinguished:

- The first type, which has given rise to isolated buttes (St-Priest-en-Jarez; Fig.2 voir Fig. I.4), occurs in the form of massive silica beds 3 to 4 m thick, interbedded with the Carboniferous deposits;

- Other isolated buttes (Landuzière; Fig. 2 voir Fig. I.4) show fluvial conglomerate-sandstone sequences with post deposit silicification.

2- Lugeac

The Carboniferous exhibits its typical facies of continental fluvial/palustrine deposits (Dorlhac and Amiot, 1881; Jung, 1946). To the south and west it is bounded by normal faults, whereas to the northwest it disappears below the Limagne Cenozoic formation (Fig. 3). The sandstone-conglomerate beds were silicified after deformation and now form three buttes of unequal size, trending north-south along its eastern edge, the largest of which is located north of Lugeac. They punctuate the boundary fault that forms the contact between the sedimentary formations and the Haut Allier metamorphic rocks.

SAMPLING AND ANALYSIS

Silicification samples - Samples of the silicified series were taken near Lugeac (samples LUG 1-3, Fig. 3b), Landuzière (samples LAND 1-2), and at various levels in the massive silicification at St-Priest-en-Jarez (samples SP 1-5). Polished thin sections were prepared and examined by optical microscopy (in transmitted and reflected light), scanning electron microscopy (SEM) and electron microprobe. Some of the samples were subjected to a multi-element ICP/ES analysis and assayed for gold (detection limit 5mg/t) by atomic absorption at the chemical laboratory of the Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM, Orléans, France).

Coal samples - Coal maturity parameters can be used as a tool to estimate the temperature of the fluids involved. To obtain these temperature values, we analysed the organic matter (OM) in the coal and carbonaceous siltstone samples from:

- south of Landuzière, where six samples were taken from the exposed 4th, 5th and 8th Gruner coal beds (Pruvost and De Maistre, 1953). The exposed part of the 8th Gruner bed, which is the closest to the Landuzière silicification, is separated from the other two beds by a fault. The 4th and 5th Gruner beds which are also separated from one another by a late N-S fault (Richer, 1993), are visible farther south in a pit near the Rieux farm;

- SSW of the silicified Lugeac Butte, where two samples were collected from outcrops - one (detrital coal) from about 100 m north of the silicified butte (Fig. 3b) and the other (scattered OM) from the butte itself.

Two classic ranking parameters were measured on all the samples: vitrinite reflectance (R_o), which is expressed in %, and T_{max} obtained by Rock-Eval pyrolysis (RE), which is expressed in °C. The R_o measurements were made on polished sections of grain samples. The Rock-Eval pyrolysis was done with a Rock-Eval® 6 from Vinci Technologies. We followed ASTM coal ranking standards and nomenclature. The Hydrogen and Oxygen Indices (HI and OI), which were also obtained by RE pyrolysis, allowed us to estimate the degree of OM alteration (Espitalié et al., 1985, Lafargue et al., 1998).

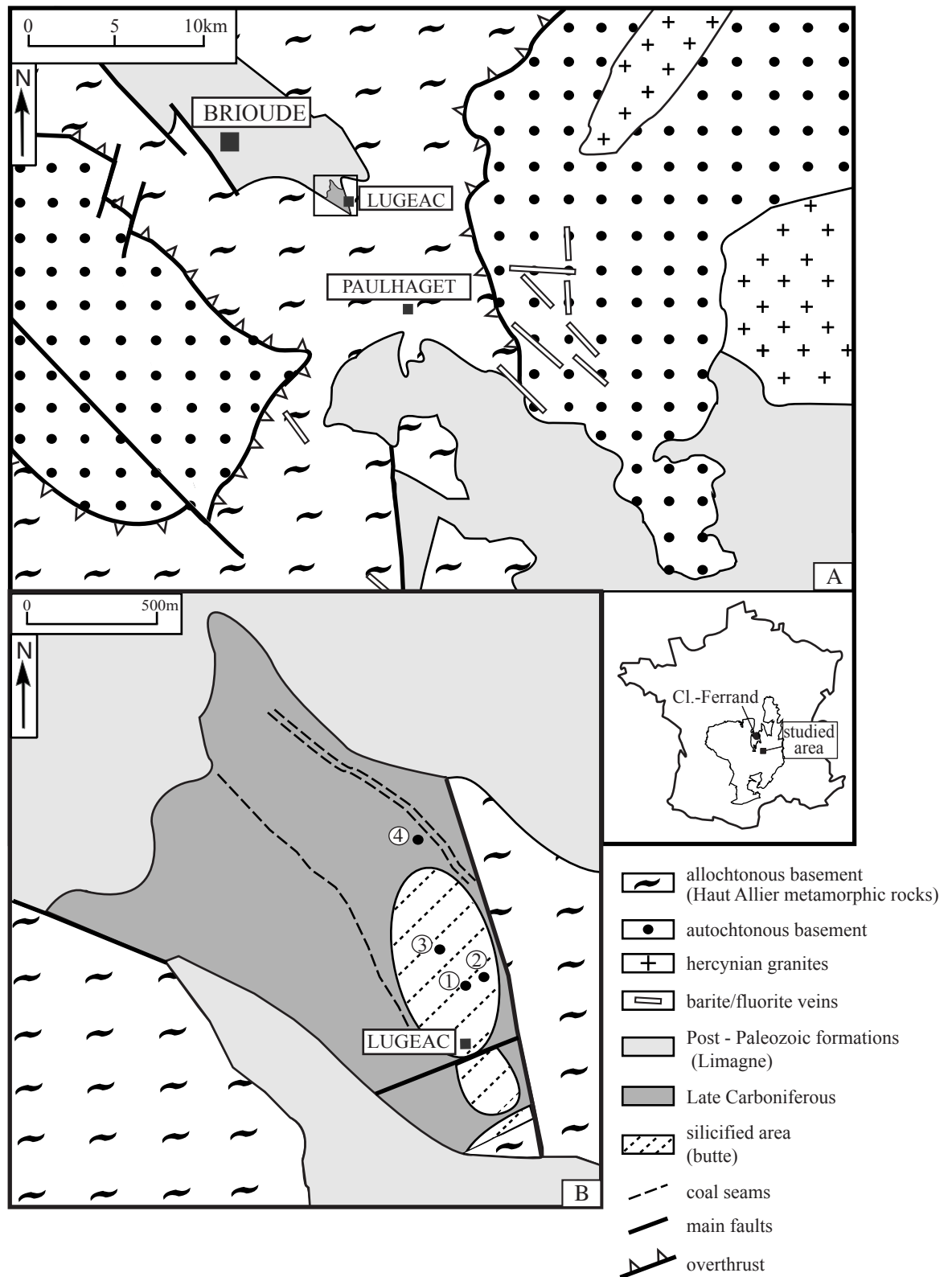


Figure 3: Geologic map of the Brioude sector (modified from Marcoux et al., 1990), inset box: Lugeac area. b: detailed geological map of the Lugeac area. 1: sample location.

PETROGRAPHIC DESCRIPTION

Lugeac

The studied samples were either conglomerates or sandstones from the basin's Carboniferous succession. The conglomerate contains clasts of mica-schist, rounded quartzite cobbles, and clasts (several centimetres) of sandstone containing partly sericitized feldspar crystals, muscovite fragments and rare biotite fragments. The matrix is sandstone with abundant marcasite crystals locally replaced by iron oxyhydroxides, and may contain some garnet fragments, detrital zircon and xenotime crystals, and graphite (sample LUG 6). The mineralogical composition of the sandstone is identical to that of the clasts found in the conglomerate.

The silicification is expressed in the conglomerate as a) an abundance of veinlets with small quartz crystals, cross-cutting the clasts, b) pervasive silicification of the mica-schist clasts, c) replacement of the fragments of white mica and completely disintegrated ferromagnesian minerals (probably biotite), d) crystal-lined vugs in which the quartz is associated with abundant orthorhombic adularia crystals and barite laths with silver sulfide microinclusions (probably acanthite) (Pl. I-1 and I-2). In the sandstone samples, the silicification is marked by interstitial limpid quartz crystals and quartz overgrowths around rounded detrital quartz grains.

Saint Etienne

The St-Priest-en-Jarez deposits consist of massive silica deposits (Plate I-3) alternating with detrital facies (conglomerate, breccia, sandstone). Seen in thin section, the massive silica deposits are more or less evenly bedded alternations of amorphous and microcrystalline silica laminae (Plate I-4). Stromatolithic structures have been identified in them and were analysed (Ngos III, 1984). These silica deposits are interpreted as geyser deposits (Ngos III, 1984).

The studied samples from Landuzière are coarse- and fine-grained quartz-sericitized feldspar sandstone containing rare clasts of quartzite and mica schist, plant debris, and a few traces of graphite (Plate I-5). The silica occurs as small subhedral vuggy quartz crystals in all of the pores in the sandstone. Opaque minerals are uncommon, occurring primarily as scattered As- and Sb-bearing pyrite crystals. An assemblage of small arsenopyrite crystals (1 to 3 microns) with significant concentrations of Sb (about 1 wt.%) and quartz is found exclusively in cavities shaped by the cells of the plant debris (Plate I-6).

GEOCHEMICAL ANALYSIS

At Lugeac, high barium concentrations of up to 2700 g/t are consistently associated with Ag concentrations between 3.3 and 10.6 g/t, anomalous Au concentrations (0.5 to 0.6 g/t) and local Sb enrichments (Table 1). At Landuzière, the Ba, Au and Ag contents are lower than at Lugeac, although still anomalous. The As and Sb concentrations are 377 and 54 g/t respectively, owing to the presence of arsenopyrite and pyrite crystals in which the two elements were detected by electron microprobe. At St-Priest-en-Jarez, chemical analyses conducted on the massive silica facies reveal differences in the distribution of metal concentrations, with some samples showing an Au content higher than 2 g/t, associated with high concentrations of Ag, Sb and As (Table 1).

<i>échantillons</i>	<i>SiO₂ (%)</i>	<i>Al₂O₃ (%)</i>	<i>Fe₂O₃ t (%)</i>	<i>K₂O (%)</i>	<i>TiO₂</i>	<i>P₂O₅ (g/t)</i>
<i>LUG 3</i>	87.50	4.20	1.50	2.40	0.15	705
<i>LUG 4</i>	84.20	4.80	1.60	2.80	0.25	294
<i>LUG 6</i>	83.80	6.30	2.50	3.70	0.34	482
<i>LAN 1</i>	85.90	7.00	1.10	3.20	0.21	281
<i>SP 1</i>	93.70	1.30	1.60	<0.50	0.01	289
<i>SP 4</i>	94.10	1.10	<1.00	<0.50	0.03	121
	<i>As (g/t)</i>	<i>Ag (g/t)</i>	<i>Sb (g/t)</i>	<i>Ba (g/t)</i>	<i>Au (g/t)</i>	
<i>LUG 3</i>	135	10.50	165	2740	0.63	
<i>LUG 4</i>	107	3.30	78	1352	0.49	
<i>LUG 6</i>	90	10.60	65	2464	0.52	
<i>LAN 1</i>	377	1.40	54	583	0.32	
<i>SP 1</i>	217	14.70	362	111	2.30	
<i>SP 4</i>	33	1.20	22	51	0.09	

Table 1: Multi-element ICP and atomic absorption (Au) analyses (by BRGM) of samples from the Lugeac (LUG), Landuzière (LAND) and Saint-Priest (SP) areas.

ANALYSIS OF ORGANIC MATTER

Lugeac

From a geochemical perspective, T_{max} values for the two samples (Table 2) are around 440 °C. This, in terms of OM diagenesis, indicates the beginning of the oil window (Espitalié et al., 1985). This degree of maturity is confirmed by reflectance values (averaging 0.6%) obtained from particles of telovitrinite, a maceral subgroup of vitrinite.

<i>Basin</i>	<i>Sample</i>	<i>Ro (%)</i>	<i>standard deviation</i>	<i>T_{max} (°C)</i>	<i>HI (mgHC /gTOC)</i>	<i>TOC (%)</i>	<i>OI (mgCO₂/gTOC)</i>
<i>Saint-Etienne</i>	<i>G43</i>	1.46	0.138	576	14	37.35	44
	<i>G42</i>	1.45	0.124	575	18	55.65	34
	<i>G53</i>	1.56	0.096	489	129	59.14	6
	<i>G52</i>	1.51	0.13	491	97	60.25	3
	<i>G51</i>	1.51	0.077	490	133	49.22	6
	<i>G83</i>	1.72	0.164	592	15	2.63	20
	<i>LUG1</i>	0.61	0.175	441	22	0.65	176
<i>Lugeac</i>	<i>LUG2</i>	0.59	0.085	441	48	7.55	32

Table 2: Results of Rock-Eval pyrolysis and reflectance measurements.

Saint-Etienne

Reflectance and Tmax values allow us to divide the OM samples from the Rieux sector (Landuzière) into three categories (Fig. 4):

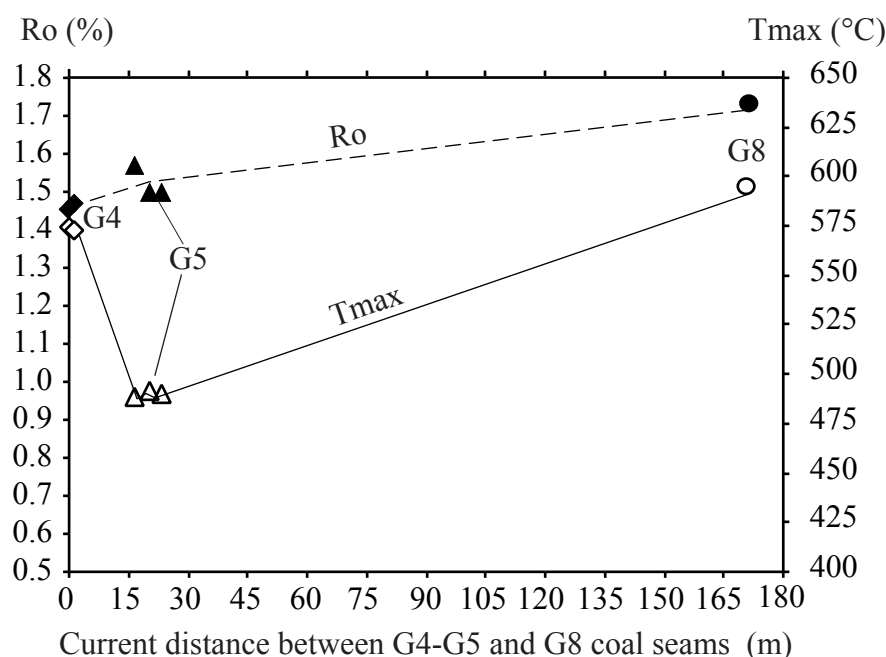


Figure 4: Development of the 4th / 5th / 8th Grünert beds based on Ro and Tmax values (Rieux area, Saint-Etienne Basin).

□ - The first category includes the three samples from the 5th Grünert (samples G51, G52 and G53), with Ro values around 1.5% and Tmax values near 490 °C. These Tmax values imply that the coals were located in the wet gas window and attained a rank of medium- to low-volatile bituminous. The optical and geochemical parameters thus both indicate the same diagenetic stage (medium- to low-volatile bituminous).

□□ - The second category consists only of the two samples G42 and G43 from the 4th Grünert bed, with Tmax values of 575 °C, placing these samples in the middle of the dry gas window. Reflectance values around 1.45% indicate a rank of medium- to low-volatile bituminous for these coals. Low HI and high OI values show respectively a high degree of maturity and a high degree of oxidation of OM.

□□□ - The last category is composed of the OM present in the siltstone sample (G83, taken from the 8th Grünert bed). Tmax and OI values (592 °C, 20 mg CO₂/g TOC) indicate a fairly oxidized anthracite, but the reflectance value (1.72%), which was obtained from telocollinite distributed within a clay matrix, indicates low-volatile bituminous rank.

DISCUSSION

Geochemical analysis

Although there are few analyses of the Lugeac silicified facies, there seems to be a strong correlation between Ba and Ag, as suggested by the barite- Ag₂S assemblages (Pl. I-2) with a lesser correlation between Au and Ag. All three elements are therefore likely to be associated with the same mineralizing event. The fluids that deposited the silica at St-Priest-en-Jarez were different from those at Lugeac and Landuzière. Their geochemical signature is As-Au-

Ag-±Sb, similar to that of the hydrothermal mineral deposits associated with the Argentat and Cévennes faults and dating from approximately 330 Ma (Bouchot et al., 1997 a; Roig et al., 1997). The variations in metal concentrations observed in the St-Priest-en-Jarez samples, especially for Au, are similar to those described in the silica deposits associated with active and extinct geothermal systems in Yellowstone and New Zealand (Henley and Ellis, 1983; Lewis et al., 1997).

OM maturation conditions

There are many studies describing a hyperthermal regime in the Permian-Carboniferous basins of the French Massif Central (Becq-Giraudon and Gonzalez, 1986; Berquer-Gaboreau, 1986; Ligouis, 1988; Robert et al., 1988; Wang and Courel, 1993; Disnar et al., 1995; Mascle 1998; Copard et al., 2000). These anomalies in the regional thermal field were due to a Late Hercynian tectonic regime characterized by crustal thinning (Becq-Giraudon and Van Den Driessche, 1993; Faure, 1995), which raised the ductile-brittle transition of the crust to within 10 km of the surface (André, 1997). From the Stephanian on, we observe a decrease in the depth at which fluids were trapped, a process that continued throughout the Early Permian. These results are consistent with the strong decrease in hydrothermal fluid temperatures (from 350 °C to 80-130 °C) observed for the whole Massif Central from the Stephanian-Autunian to the Saxonian-Thuringian (Jébrak, 1989). Mascle (1998) managed to calculate the heat flow at 100-120 mW/m² and 150-180 mW/m², with a maximum burial depth of approximately 1500 m for the Carboniferous series (Ligouis, 1988; Disnar et al., 1995; Copard et al., 2000). The low degree of maturity of the OM found at Lugeac is similar to that observed in many Carboniferous basins in the Massif Central, i.e., a T_{max} of 440-450 °C with $Ro = 0.6-0.7\%$ (Ligouis, 1988; Mascle, 1990, 1998; Copard et al., 2000). By applying all of these considerations to the Lugeac OM, we can estimate that the maximum burial temperature was around 100°C. The same factors can be applied to the coal in the 4th and 5th Gruner beds, which are 10 m apart stratigraphically. Calculated from Ro data (Table 2), these two beds were subjected to a maximum burial temperature of around 150°C. According to this hypothesis, the 150 m difference in burial depth between sample G83 (8th Gruner bed) and its stratigraphically shallower neighbours accounts for the differences in Ro values (1.72% vs. 1.51% Ro).

Estimating the minimum hydrothermal-fluid temperatures by OM analysis

OM maturation is directly controlled by temperature. So the use of the rank parameters (Ro and T_{max}) leads to calculate the maximum temperature of OM during burial diagenesis, and temperatures of fluids liable to alter the OM's host series could be estimated, as long as the temperature is higher than that recorded during burial diagenesis.

Considering a weathering affected Lugeac and the 4th / 8th Gruner samples, as seen in a HI/OI diagram (Fig. 5), and plotting all of the data onto a reference diagram of Ro/T_{max} ratios (Fig. 6), two distinct sample groups can be pointed out :

- The first group is composed of the Lugeac and 5th Gruner samples, located on or near the $Ro-T_{max}$ correlation curve in the diagram (Fig. 6).

- The second group, including the 4th and 8th Gruner samples, is distinguished by abnormally high T_{max} values relative to Ro ; the two parameters thus provide a conflicting information on coal rank (Table 3). Based on an OI/ T_{max} diagram (Fig. 7), this sample group can be further divided into two sub-groups:

For the first sub-group, the positive T_{max} anomaly is accompanied by a corresponding increase in the OI (group 1). This anomaly is atypical and might be ascribed to hot, oxidizing fluids circulating after coalification, which would be liable to induce joint

increases in Tmax and OI (Copard et al., 2000). The second sub-group (group 2) is distinguished solely by a discrepancy between the maturities determined by Ro and by Tmax

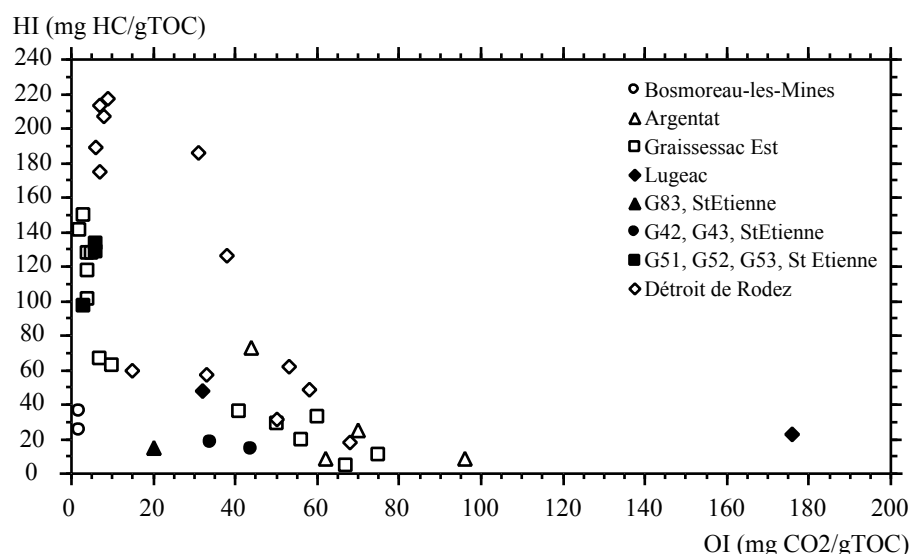


Figure 5: HI/OI diagram of various organic matter samples from the study areas and other basins of the Massif Central (white symbols, from Copard et al., 2000).

with no significant increase in OI, indicating alteration by purely thermal sources. In this scenario, it seems likely that the Tmax anomaly increased in direct relation to the local heat flow (Copard et al., 2000).

At Lugeac, the fact that Tmax and Ro values yielded identical ranks suggests that the temperature of the fluids linked to the barium anomalies were not high enough to reinitiate OM maturation. The maximum temperature experienced by OM was around 100 °C, implying that the temperature of the fluids was less than or equal to 100 °C. This is consistent with data

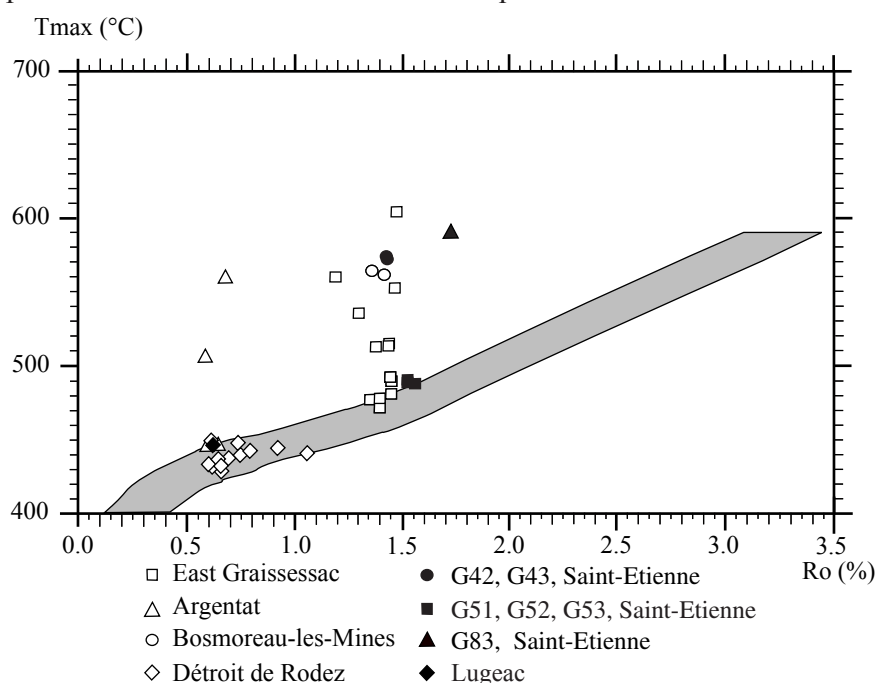


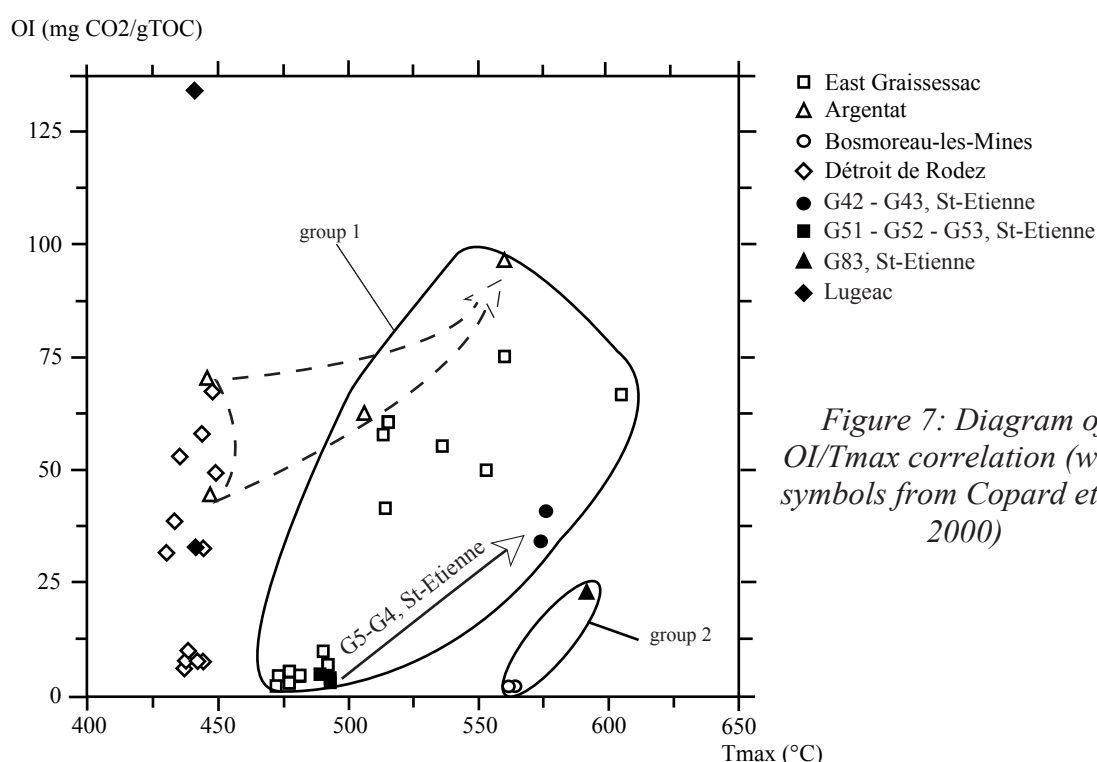
Figure 6: Tmax/Ro diagram (the grey band corresponds to the Ro/Tmax correlation established by Teichmüller and Durand, 1983 - white symbols from Copard et al., 2000).

on the lowest crystallization temperatures for adularia (less than 140 °C) (Munha et al., 1980).

<i>basin, samples</i>	<i>coal rank (based on Ro)</i>	<i>coal rank (based on Tmax)</i>
Saint-Etienne G8	Low Volatile Bituminous	anthracite
Saint-Etienne G5	Medium/Low Volatile Bituminous	Medium/Low Volatile Bituminous
Saint-Etienne G4	Medium/Low Volatile Bituminous	semi-anthracite
Lugeac	High-Volatile-Bituminous (C,B)	High-Volatile-Bituminous (C,B)

Table 3: Coal rank (ASTM standard) based on vitrinite reflectance and Tmax. Anomalous samples are in bold face.

At Saint-Etienne, the similarity in Ro values between the 4th and 5th Gruner coal beds and the Tmax/OI correlation found in the 4th Gruner samples indicate that the latter might have recorded a hot, probably oxidizing fluid system circulating after coalification (Copard et al., 2000). The temperature of the fluids could have been higher than that recorded by the coal, which was 150°C. The fluids altered the 4th Gruner coal, probably draining through the fault system observed in the Rieux pit and leaving the 5th Gruner coal untouched. The 150 m difference between the 4th + 5th Gruner beds and the 8th Gruner bed accounts for the observed increase in Ro (from 1.51 to 1.72%), especially if the geothermal gradient was consistently around 100 °C per km. In this case, the OM from the 8th Gruner bed would have been subjected to a maximum burial temperature of around 165°C.



However, the high T_{max} value obtained for the 8th Gröner sample (592 °C) suggests that this layer has been probably altered after coalification by a hyperthermal event with little oxidation (Table 2). The hyperthermal activity responsible for maturation of the 8th Gröner coal bed probably arises from the same event that produced the silicification at Landuzière. We can suggest a similar cause-and-effect relationship between the circulation of fluids recorded in the Rieux pit and the silicification at Landuzière. Although it cannot be precisely dated, this event apparently occurred after the Autunian-Saxonian boundary, which marked the end of OM maturation for some of the Carboniferous coals in the French Massif Central (Copard et al., 2000).

Therefore, silicification at Landuzière must have occurred at temperatures greater than or equal to 165°C, and the fluids were probably at least 150°C when they affected the 4th Gröner bed at the Rieux site.

Timing of silicification and gold deposition

The deposition of gold in the Massif Central during the Hercynian Orogeny has previously been assigned to the Early Carboniferous, around 330 Ma, and the Late Carboniferous, around 300 Ma (Marignac and Cuney, 1999). The examples of hydrothermal mineralization associated with the Argentat and Cévennes faults are classic (Charrier, 1992; Becq-Giraudon, 1997; Roig et al., 1997): the presence of gold in the cobbles of the Late Stephanian fluvial conglomerates at Argentat (Becq-Giraudon et al., 1999; Bouchot et al., 1999) and at Bulidou in the Bessèges area of the Alès Basin (Charrier, 1992; Becq-Giraudon, 1997) indicates that the mineralization took place before the Late Stephanian. However, the results obtained on the hydrothermal silicification at Saint-Etienne and Lugeac have led us to revise these ideas somewhat and propose a longer period of time for the formation of the Au anomalies.

At Saint-Etienne, the Saint-Priest paleogeysers are the only significant Au/Ag anomaly, of all those examined in our study, whose age is well constrained – the geyserite is interbedded within deposits of the Stephanian series (Ngos III, 1984). Therefore this event can be located in a context where hydrothermal activity affected various levels of the Variscan crust in the Massif Central beginning in the Visean/Namurian, around 330 to 325 Ma (Bouchot et al., 1997a,b; Milési et al., 1997; Roig et al., 1997; Marignac and Cuney, 1999).

At Landuzière, the siliciclastic sequences are impregnated with hydrothermal silica, which means that the hydrothermal activity was necessarily a post-depositional event. The age of the silicification is not well constrained; it occurred after the Carboniferous, but we cannot say exactly when, since the deposits are not sealed. If this silicification event is the same one that induced local maturation of the Gröner coal beds, which are stratigraphically higher than the Saint-Priest geyser (De Maistre, 1963; Wang, 1996), then it is more recent than the geyser activity. Its age can only be guessed, i.e. some time after the maturation of the Gröner coal beds, but also possibly at some undetermined time long after the Carboniferous such as during:

- (1) the Permian, along with emplacement of the Early Autunian paleogeysers at Meillers (Debriette, 1985);
- (2) the Eocene Pyrenean phases, as with some of the hydrothermal activity in the Cévennes (Lewchuk et al., 1999);
- (3) the Oligocene, during opening of the Limagnes, as evidenced by the nearby presence of a graben with Oligocene detrital fill (De Maistre, 1963).

At Lugeac, the hydrothermal silica has the same habit than that found at Landuzière; it impregnated Carboniferous siliciclastic deposits that were already deformed (Dorlhac and Amiot, 1881). This hydrothermal activity did not significantly alter the coal located immediately to the north, indicating lower temperatures than at Landuzière. Other than this, the striking feature of this zone is the abundance of euhedral adularia and barite associated with the silica. The important factor is the geographic location of the Brioude Carboniferous in the Paulhaguet fluorite-barite district (Marcoux et al., 1990). Most of the veins in this district are oriented generally NNW-SSE, which is also the elongation direction of the Lugeac buttes. We can therefore correlate the buttes with Paulhaguet-type veins and consider them as contemporaneous with the veins and as intrusive in the Carboniferous sediments. Moreover, barite emplacement (associated with fluorite and quartz) has been dated at 209 ± 8 Ma (Early Lias), and was followed by another major episode of vein silicification dated at 115 ± 9 Ma (Early Cretaceous) (Marcoux et al., 1990). All of this implies that the hydrothermal episode responsible for the barite and adularia in the Lugeac Carboniferous belongs to the same Mesozoic cycle, and that the observed Au/Ag anomalies reflect gold emplacement during the Jurassic or even the Early Cretaceous, if part of the silica was deposited during the second event described by Marcoux et al. (1990).

The significance of these mineralogical and geochemical studies, combined with the OM maturity characterization, is that gold emplacement in the Massif Central was not confined to a single period, but rather seems to have occurred over an almost continuous span of at least 100 Ma from the Namurian (Late Carboniferous) to the Lias.

CONCLUSION

Temperatures for mineral emplacement are traditionally determined from measurements made on the accompanying fluid inclusions. A lack of analysable inclusions forced us to find other ways to estimate the temperatures at which silicification occurred. By using OM maturity parameter values, we were able to constrain the formation temperatures of the studied silicified host rocks. We should emphasize that this approach has rarely been applied to other fields other than oil exploration, and in particularly metallogeny (Disnar, 1990; Disnar, 1996), and that it could be an effective method for other similar studies.

At Lugeac, the identical rank given by R_o and T_{max} values suggests that silicification occurred at temperatures that were not high enough to reinitiate OM maturation. A maximum temperature of about 100 °C recorded for OM indicates that the fluid temperatures were less than or equal to 100 °C.

At Landuzière, comparison between the different organic matter parameters and the maximum temperature determined for the 8th Gruner coal leads us to think that the silicification must have occurred at some undetermined time after the Late Carboniferous, at temperatures greater than or equal to 165 °C. Using the same procedure, we surmise that the fluids that altered the 4th Gruner bed at Rieux probably had temperatures greater than or equal to 150 °C, and that they originated from the same event that produced the silicification at Landuzière.

Although the hydrothermal events that affected the Carboniferous formations were few in numbers, they do give us a new perspective on gold emplacement in the Massif Central. Until now, all of the gold (except alluvial gold) has been attributed to the Hercynian cycle, with at least two stages of formation: one pre-Stephanian, around 325 Ma, and the other dated at 300 Ma, close to the Permian-Carboniferous boundary (Roig et al., 1997; Becq-Giraudon et al., 1999). Our findings from Lugeac show that emplacement was not confined to the Late

Paleozoic, and that the hydrothermal activity responsible for Au/Ag anomalies was in fact spread over a very long period, extending up to the Lias for certain, and possibly continuing into the Cretaceous (Marcoux et al., 1990) or even later still, considering the age (probably Pyrenean) of certain fluid systems that circulated in the Cévennes (Lewchuk et al., 1999).

REFERENCES

- André A-S** (1997) Paléochamps de contraintes et paléochamps géothermiques. Exemple des granites tardihercyniens du Nord du Limousin. Unpublished DEA Memoir, University of Nancy 1: 39 p.
- Becq-Giraudon J-F** (1997) Le secteur du Bulidou (Bassin d'Alès, secteur de Bèssèges, Gard) : un grand cône torrentiel en provenance du Rouvergue. BRGM Public Report R39644, GeoFrance 3D n°140: 12 p.
- Becq-Giraudon J-F, Gonzales G** (1986) Maturation de la matière organique dans le Bassin stéphanien de Graissessac (Hérault) : liaison entre structure et métamorphisme des charbons ; signification régionale. Géol France 3: 339-344
- Becq-Giraudon J-F, Van Den Driessche J** (1993) Continuité de la sédimentation entre le Stéphanien et l'Autunien dans le Bassin de Graissessac-Lodève (sud du Massif central) : implications tectoniques. C R Acad Sci Paris 317, (II): 939-945
- Becq-Giraudon J-F., Mercier D., Jacquemin** (1995) Postface. In: Doubinger J., Vetter P., Langiaux J., Galtier J., Broutin J. (eds) La flore fossile du bassin houiller de Saint-Etienne. Mém Mus Hist Nat Paris 164, pp 349-351
- Becq-Giraudon J-F, Roig J-Y, Bouchot V, Milési J-P** (1999) Internal Palatographie of the Upper Carboniferous (Stephanian) outliers of Argentat (Massif Central, France): Metallogenic implications (GeoFr 3D). J Conf Abs 4: 474-475
- Berquer-Gaboreau C** (1986) Pétrologie des charbons de deux bassins limniques du Massif central Français (Blanzay-Montceau et Messeix) – Exemples d'hyperthermies locales. Unpublished Doctoral Thesis University, Lille
- Bouchot V, Lescuyer J-L, Milési J-P** (1997a) Les Minéralisations Aurifères de La France dans leur Cadre Géologique Autour de 300 Ma. Carte 1/1 000 000. Chron Rech Min 528. Editions du B.R.G.M.
- Bouchot V, Milési J-P, Lescuyer J-L, Ledru P** (1997b) Les minéralisations aurifères de la France dans leur cadre géologique autour de 300 Ma. Chron Rech Min 528: 13-62
- Bouchot V, Becq-Giraudon J-F, Bailly L, Le Goff E, Milési J-P** (1999) Identification of palaeoconglomerate-hosted gold-bearing pebbles in the Stephanian Argentat Basin: Geological implications (GeoFrance 3D). J Conf Abs 4: 478
- Charrier J** (1992) Etudes des minéralisations aurifères des Cévennes (Massif central, France) et de leur contexte géologique. Unpublished University Thesis, Limoges
- Copard Y, Disnar J-R, Becq-Giraudon J-F, Boussafir M** (2000) Evidence and effects of fluid circulation on organic matter in intramontane coalfields (Massif Central, France). Int J Coal Geol 44: 49-68
- De Maistre J** (1963) Description géologique du Bassin houiller de la Loire. Rev Industrie minérale 45: 541-600
- Debriette P** (1985) Etude géologique du Bassin permo-carbonifère de la Queune (Allier). Unpublished University DESS Memoir, Dijon
- Disnar J-R.** (1990) Volatile hydrocarbon in Ba-Zn-Pb ore genesis :analysis and use in mineral exploration. J Geochem Explor 38: 205-224
- Disnar J-R** (1996) A comparison of mineralization histories for two MVT deposits, Trèves and Les Malines (Causses basin, France), based on the geochemistry of associated organic matter. Ore Geology Review 11: 133-156
- Disnar J-R, Barsonny I, Drouet J, Espitalié J, Farjanel G, Marquis F, Martinez L** (1995) Géochimie organique et reconstitution de l'histoire thermique et tectonosédimentaire de la marge ardéchoise (Programme GPF ; France). Résumé Séance special Soc Géol France " Du Sédiment au Réservoir, Quantification de la diagenèse ", Poitiers, 6/7 November 1995: 73-81
- Dorlhac M. J, Amiot M** (1881) Géologie des bassins houillers de Brioude, de Brassac et de Langeac. Et Gîtes min France, Ministère Travaux Publics édit, Paris
- Doubinger J** (1980) Stéphanien. In: Cavelier C, Roger J Les étages français et leurs stratotypes. Mém. BRGM, Orléans, n° 109: 39-42
- Espitalié J, Deroo G, Marquis F** (1985) La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Rev Inst Franç du Pétr 40(5): 563-579; 40(6): 755-784; 41(1): 73-89
- Faure M** (1995) Late orogenic Carboniferous extensions in the Variscan French Massif Central. Tectonics 14: 132-153
- Henley RW, Ellis AJ** (1983) Geothermal systems ancient and modern, a geochemical review. Earth Sci Rev 19, 1-50

- Jebrak M** (1989) Le thermalisme au Permien. In: Chateauneuf J.J. and Farjanel G. (eds) Synthèse des bassins permien français. Mém BRGM Orléans 128: 265-270
- Jung J** (1946) Géologie de l'Auvergne et de ses confins bourbonnais et limousins. *Mém. Service Carte Géol France*, Imprimerie Nat, Paris
- Larfargue E, Marquis F, Pillot D** (1998) Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production and soil contamination studies. *Rev Inst franç du Pétr* 53, 4: 421-437
- Lewchuk MT, Rouvier H, Henry B, Le Goff M** (1999) Paleomagnetism of carbonates and Pb/Zn mineralization in Southern France. *Abst IUGG XXII G.A.*, Birmingham, A: 311
- Lewis AJ, Palmer MR, Stuechio NC, Kemp AJ** (1997) **The rare earth element geochemistry of acid-sulphate and acid-sulphate-chloride geothermal systems from Yellowstone National Park, Wyoming, USA.** *Geochim Cosmochim Acta* 61: 695-706
- Ligouis B** (1988) La grande couche de Bourran du bassin stéphanien de Decazeville (Aveyron), Pétrologie et environnements de dépôts du charbon : genèse d'une couche puissante. Unpublished Doctoral University Thesis, Orléans
- Malavieille J, Guihot P, Costa S, Lardeaux J-M, Gardien V** (1990) Collapse of the thickened Variscan crust in the French Massif Central: Mont Pilat extensional shear zone and St. Etienne Late Carboniferous basin. *Tectonophysics* 177: 139-149
- Marcoux E, Pelisson P, Baubron J-C, Lhegu J, Touray J-C** (1990) Ages des formations filoniennes à fluorine-barytine-quartz du district de Paulhaguet (Haute-Loire, Massif central français). *C R Acad Sci Paris* 311: 829-835
- Marignac C, Cuney M** (1999) Ore deposits of the French Massif Central: insight into the metallogenesis of the Variscan collision belt. *Mineral Deposita* 34: 472-504
- Masclé A** (1990) Géologie pétrolière des bassins permien français. Comparaison avec les bassins permien du Nord de l'Europe. *Chron Rech Min* 499: 69-86
- Masclé A** (1998) Subsidence et thermicité des bassins stéphano-permien de l'Ouest du Massif Central. BRGM REPORT GEOFR3D n° 93/98
- Milési J-P, Bouchot V, Ledru P** (1997) Cartographie et métallogénie 3D du Massif central français (Programme national GéoFrance 3D). *Chron Rech Min* 28: 3-11
- Munha J, Fyfe WS, Kerrich R** (1980) Adularia, the characteristic mineral of felsic spilites. *Contrib Miner Petro* 75: 15-19
- Munier-Chalmas E, De Lapparent A** (1893) Note sur la nomenclature des terrains sédimentaires. *Bull Soc Géol France* 21 : 16-28
- Ngos III S** (1984) Contribution à l'étude de la partie de la partie inférieure du Stéphanien de la région de Saint-Etienne. Faciès "silicifiés" et paléovolcanisme. Unpublished DEA Thesis, University of Nancy 1
- Ouazzani H** (1989) Quelques formations volcaniques et hypo-volcaniques tardi-collisionnelles d'âge stéphano-permien des Alpes, du Massif Central et du bassin Sarro-lorrain : exemples d'une dynamique lithosphérique en milieu intraplaque continental. Unpublished Doctoral Thesis, University of Nancy 1
- Pruvost P, De Maistre J** (1953) Atlas du bassin houiller de Saint-Etienne. Editions I.G.N..
- Richer C** (1993) Analyse structurale d'anciennes carrières et découvertes à l'ouest de Saint-Etienne. Mem BRGM
- Robert P, Berquer C, Courel L, Kubler B, Robert P** (1988) Anomalie thermique précoce dans le bassin houiller stéphanien de Meisseix-Singles, Massif central Français. *Sci Géol Bull* 3-4: 333-349.
- Roig J-Y, Calcagnio P, Bouchot V, Maluski H, Faure M** (1997) Modélisation 3D du paléochamp hydrothermal As + Au (330 -300 Ma) le long de la faille d'Argentat (Massif central français). *Chron Rech Min* 528: 63-69
- Teichmüller M, Durand B** (1983) Fluorescence microscopical rank studies on liptinites and vitrinites in peat and coals, and comparison with results of the Rock-Eval pyrolysis. *Int. J. Coal Geol* 2: 197-230
- Wang Z** (1996) Evolution tectono-sédimentaire d'un bassin houiller sur décrochement : le bassin stéphanien de Saint-Etienne (Massif central, France). Unpublished Doctoral Thesis, Ecole des Mines Paris
- Wang H, Courel L** (1993) Houillification dans le bassin houiller stéphanien des Cévennes (France). *Zbl Geol Paläont* 5: 473-486

Ainsi, seules les MO stéphaniennes de Lugeac ont été en contact avec des corps silicifiés, témoins de surface d'activités hydrothermales avérées, qui sont suffisamment froids pour ne pas autoriser une reprise de la maturation des charbons. Si l'on se réfère maintenant aux phénomènes hydrothermaux qui ont affecté les échantillons de Saint-Etienne, il n'y a, *a priori*, pas eu de contact entre les charbons prélevés et les corps siliceux. Seule la proximité d'un corps siliceux (Landuzière) à proximité des échantillons des Rieux et de G8 (Fig. I.4),

ainsi que l'anomalie positive de T_{max} par rapport à la réflectance (fréquemment accompagnée d'une augmentation de l'IO du RE6 et d'une baisse de l'IH) et qui fournit donc des degrés de maturité différents, permettraient de justifier d'une influence de l'hydrothermalisme sur les caractéristiques de la MO. Par ailleurs, aucun autre témoin silicifié n'a été mis en évidence dans les bassins analysés par Copard et al. (2000). Notre argumentation repose donc ici sur la stricte anomalie des paramètres caractéristiques de la MO, observée sur certains échantillons.

Selon toute vraisemblance, les modifications des paramètres caractéristiques de la MO sont attribuables à l'action de fluides chauds, ultérieurs à la maturation, et de température vraisemblablement supérieure à celle de la PTME enregistrée par l'échantillon altéré (Copard et al., 2000). Or, si on se remémore l'évolution du paléoflux thermique qui a marqué une chute au milieu de l'Autunien (Masclé, 1998), ainsi que de la baisse des températures des solutions hydrothermales qui a débuté dès le Saxonien (Jébrak, 1989), on peut s'attendre à ce que les fluides incriminés soient intervenus très rapidement après la maturation, soit juste avant la baisse des températures des fluides hydrothermaux, c'est à dire pendant l'Autunien supérieur.

Néanmoins, et afin de conforter cette hypothèse, il nous a paru important d'examiner la possibilité de l'existence d'autres modes d'enregistrements de ces circulations hydrothermales. Une de ces alternatives a été d'envisager la présence de métaux indicateurs, liés à la matrice carbonée. En effet, l'état réduit du carbone de la MO lui confère une forte réactivité vis à vis des fluides et des éléments qu'ils transportent, réactivité qui se traduit notamment par des réactions d'oxydo-réduction et de complexation (Saxby, 1976; Trichet et al., 1987; Disnar et Sureau, 1990; Swaine, 1990). En microscopie photonique, les témoins de ce type de réaction et donc du passage des fluides, peuvent être des dépôts de sulfures, d'oxydes métalliques ou de carbonates (Héroux et al., 1989; Sun, 1998; Sun et Püttmann, 2000). En cas d'absence de tels dépôts, un enrichissement en élément, témoin d'une circulation de fluides, peut être observé à l'aide d'analyses des éléments traces présents au sein de la matrice carbonée et dans le cortège minéralogique qui l'accompagne.

Parallèlement à notre recherche sur la distorsion des paramètres organiques et pour explorer ces modes d'enregistrement, une observation de l'ensemble des échantillons en microscopie optique a été effectuée ainsi que des analyses DRX suivies par des dosages par la méthode PIXE-PIGE. La première méthode relève de l'observation, la seconde renseigne sur les phases minérales majeures présentes dans l'échantillon, et la dernière permet de quantifier les éléments traces présents soit dans la matrice carbonée, soit dans le cortège minéralogique.

IV.4 L'absence de témoins minéraux de l'hydrothermalisme

IV.4.1 Critères minéralogiques

1) Observation optique des sections de roches brutes

Outre les phases purement organiques, désignées sous le nom de macéraux, la fraction minérale de la totalité des échantillons est caractérisée par un faciès argilo-silteux (Pl. IV.1a et f) ne permettant aucune identification minérale sûre. Tout au plus pouvons-nous reconnaître un mélange d'argiles associées à des grains de quartz et d'oxydes. Que ce soit dans la phase

organique ou minérale, on note fréquemment des dépôts d'hydroxydes de fer mal cristallisés le long des fractures parcourant les échantillons plus ou moins oxydés (Pl. IV.1b). Les sulfures comme les pyrites framboïdales (Pl. IV.1c), d'origine bactérienne et relevant de la diagenèse précoce, sont bien évidemment présentes mais toujours associées à la MO. Seul un échantillon du forage GPF Ardèche (don de Disnar), prélevé à la base du Rhétien, à 1378m de profondeur, est caractérisé par une phase sulfurée (pyrite et arsénopyrite probable). Ces minéralisations tapissent ou remplissent les fractures parcourant un claste charbonneux, inséré dans un grès, et témoignent donc d'un événement postérieur à la diagenèse de cette MO (Pl. IV.1d). Ces observations confirment celles de Disnar et al. (1997) sur l'anomalie de maturité de cette MO, caractérisée par une valeur de T_{max} anormalement forte ($>535^{\circ}\text{C}$ contre 480°C attendu), ce qui suggère un enregistrement d'une venue hydrothermale. La thèse de ces circulations hydrothermales semble de plus renforcée par des températures d'homogénéisation comprises entre 130 et 220°C , mesurées dans des quartz en remplissage de fractures, au sein du grès (Edon et Guilhaumou, 1992).

Les échantillons du profil Ac(n), pauvres en MO (Tab. V.2), ont été prélevés dans des faciès volcano-sédimentaires (Ac1), gréseux et métamorphisés (Becq-Giraudon, com. pers.) (Ac2-Ac3) et argilo-silteux (Ac4-Ac15). Ils sont principalement caractérisés par des minéraux siliceux (Pl. IV.1e) ainsi que par un assemblage argilo-quartzeux qui prédomine dans les faciès moins grossier (Pl. IV.1f). Des sulfures massifs se rencontrent principalement à l'intérieur des cellules végétales de l'échantillon Ac1 (Pl. IV.1g) ainsi dans les échantillons de grès silicifiés de Landuzière près des Rieux où ils sont également associés à des framboïdes (Pl. IV.1h).

Hormis quelques échantillons comme celui du sondage GPF (GPF 1378) et celui de Landuzière (Pl. Ie, comm. *Int. J. Earth Sc.*), aucune venue hydrothermale ne semble avoir affecté les échantillons analysés.

2) Analyses DRX

Certains échantillons porteurs de l'anomalie positive de T_{max} précédemment évoquée, ont été soumis à une analyse par diffraction des Rayons-X permettant de déterminer le contenu minéralogique dominant des matériaux. Ce contenu minéralogique a ensuite été comparé avec celui des échantillons ne présentant pas cette anomalie, mais appartenant au même compartiment tectonique, si possible à la même couche, et possédant des paramètres organiques cohérents entre eux, comme par exemple des valeurs de T_{max} et de R_o homogènes. Ces échantillons seront appelés échantillons de référence. Plus particulièrement, nous avons analysé les échantillons des Rieux (référence G51 et accessoirement G3, Fig. I.5), les échantillons de la coupe de l'Alzou à Graissessac (échantillon de référence Se5, Fig. I.3) et les échantillons de Graissessac nommés RG(n) dont la référence est RG1. Certains échantillons du profil Ac (n) de la Béraudière (Fig. I.4/6) ont également été soumis à cette analyse. L'identification des fractions minérales majeures reconnues dans les échantillons est mentionnée dans le tableau IV.6 et quelques spectres sont donnés en Annexe (Fig. AIII.6).

échantillons	Qz	illite	IS	kaolinite	orthose	muscovite	chlorite
G51	+	+	+	+		+	+
G3	+	+	+		+		
GFaille	+	+	+		+		
G42	+	+	+		+	+	
RG1	+	+	+		probable	+	+
RG2	+	+	+		+	+	+

<i>Se5</i>	+	+	+		+	+	+
<i>Se2</i>	+	+	+		+	?	+
<i>Sal</i>	+	+	+		+	+	+
<i>Ac1</i>	+	+	+				
<i>Ac2</i>	+	+	+	+	+		
<i>Ac4</i>	+	+			+		
<i>Ac9</i>	+	+	+		+	+	
<i>Ac11</i>	+	+	+	+			
<i>Ac13</i>	+	+	+	+			
<i>Ac16</i>	+	+					

<i>échantillons</i>	<i>albite/anorthite</i>	<i>oxyde Zr/Ti</i>	<i>Sulfures</i>	<i>Mnx Ferrugineux</i>	<i>autres</i>
<i>G42</i>				<i>goethite ?</i>	
<i>RG2</i>				<i>goethite ?</i>	<i>hydrophylite</i>
<i>Se2</i>				<i>goethite ?</i>	
<i>Sal</i>				<i>goethite ?</i>	
<i>Ac1</i>			<i>Py + AsPy</i>		<i>grenat ?</i>
<i>Ac2</i>	+	<i>illmenite</i>			<i>apatite ?</i>
<i>Ac4</i>	+			<i>sidérite ?</i>	
<i>Ac9</i>		?	<i>Py</i>		
<i>Ac11</i>		?	<i>Py</i>		
<i>Ac13</i>		<i>anatase + ?</i>			
<i>Ac16</i>		?			

Tableau IV.6 : phase minérale majeures déterminées par DRX et celles soupçonnées (les croix en gras soulignent les phases les mieux exprimées)

La détermination des phases minérales a été effectuée grâce au logiciel Diffractinel (Fig. AIII.6). D'emblée, on ne remarque aucune différence entre les échantillons anomaux et leur référence. L'ensemble des échantillons comporte le quartz, les phyllosilicates (illites, InterStratifiés, kaolinites, chlorite) et parfois des tectosilicates (orthose) comme phase minérale majeure. Autrement dit, à l'échelle de la DRX, aucune phase minérale d'origine hydrothermale n'a été identifiée. Quelques phases mineures comme les oxydes et hydroxydes de fer (goethite) s'expriment plus ou moins bien notamment lorsque les échantillons présentent un fort IORE6 parfois associés à des T_{max} anormalement forts. L'enrichissement en kaolinite de l'échantillon de référence G51 souligne vraisemblablement des conditions environnementales et diagénétiques différentes par rapport à aux autres échantillons prélevés dans ce secteur.

Les phases minérales qui s'expriment le mieux dans les spectres de DRX des échantillons du profil Ac(n) sont le quartz, les illites et les phyllosilicates du groupe des IS. Plus accessoirement, quelques phases sont également soupçonnées, notamment certains oxydes de minéraux réfractaires (Ti, Zr). Enfin la présence de pyrite et d'arsénopyrite dans l'échantillon Ac1, extrait de la volcanite, ce qui confirme les observations effectuées en microscopie dans les cellules végétales silicifiées (Pl.IV.1g).

IV.4.2 Analyse PIXE-PIGE des éléments traces

L'analyse optique et la diffraction des RX ne fournissant pas les résultats espérés, voire attendus, une analyse PIXE-PIGE a été tentée sur des sections polies incluses dans une résine Epoxy. Cette étude a pour but de caractériser d'éventuels éléments traces dont l'origine serait liée aux circulations de fluides hydrothermaux, soupçonnées être à l'origine des anomalies des paramètres de rang observés sur certains échantillons de charbon de Saint-Etienne et de Graissessac. Plus en amont de ce travail, les zones à analyser ont été prédéfinies au microscope photonique par un cercle de 1mm de diamètre qui sert de repère pour l'analyse.

L'intérêt de cette méthode réside dans l'analyse séparée des macéraux des charbons et de leur cendres (i.e. matière minérale, notée MM) afin de caractériser, dans un premier temps, des minéraux disséminés sous forme de grains ou de colloïdes, au sein de la matrice carbonée ou silicatée (argile, quartz, feldspath), subodorant donc une influence hydrothermale, puis de définir des affinités organiques et/ou minérales pour un élément donné.

Au total, 60 analyses ont été réalisées : une sur des sulfures provenant d'un débris de plantes prélevé dans la volcanite de la Béraudière (Pl.IV.1g, Fig. I.6), 15 concernent des échantillons provenant de ce profil (volcanite, grès, siltites) et contenant des particules de MO disséminées dans une matrice minérale. 18 analyses ont été effectuées sur des vitrinites, deux provenant de la base du profil de la Béraudière (Ac16), et le 16 autres restantes, des charbons de la 4, 5, 8^{ième} Gruner de Saint-Etienne (Rieux) ainsi que de divers affleurements de Graissessac. A l'instar des analyses DRX, l'accent sera également mis sur la comparaison entre les vitrinites issues de charbons à Ro / T_{max} cohérents (références) et les vitrinites de charbons anormaux. 4 analyses portant sur des inertinites ont également été effectuées, toujours par comparaison avec les vitrinites des échantillons qui leur correspondent. Enfin 19 analyses ont été effectuées, soit sur les fractions plus minérales des charbons précédemment analysés, soit sur de nouveaux échantillons de Graissessac (Sa1 et Se2).

Le rang de ces charbons étant élevé ($0,85 < Ro < 2,15\%$), les fonctions chimiques susceptibles de créer des liaisons avec des éléments métalliques ont naturellement disparu avec la diagenèse thermique (Swaine, 1990). En effet, seules les fonctions carboxyliques (COOH), phénoliques (OH), azotées (NH) et mercapto (SH) sont à même de fixer des éléments chimiques (Swaine, 1990; Swaine et Goodarzi, 1995).

De ce fait, cette étude axée principalement sur des charbons de haut rang peut paraître assez surprenante. Néanmoins, les analyses FTIR, détaillées dans le chapitre IV, sur les charbons oxydés, ont révélé une forte augmentation des fonctions carboxyliques générées, entre autres, par les circulations de fluides incriminées et de fait, capables de fixer des éléments. Ainsi, si circulations hydrothermales il y a eu, il se peut qu'elles aient laissé une empreinte chimique au sein de l'échantillon.

1) Affinités des éléments

A partir des tableaux, regroupant les teneurs en éléments mineurs et traces, placés en annexe (Tab. AIV.2/1 et Tab. AIV.2/2), et des différents graphes (Fig. IV.5) présentés ci-après, il est possible de discerner les différentes affinités des éléments chimiques.

organophiles

Il semble que S, Br, Cl et dans une moindre mesure Cr, aient une forte affinité pour la MO (Fig. IV.5a,b,c,d). Toutefois, l'interprétation concernant Cl est à prendre avec précaution

étant donné que la résine d'inclusion contient également de cet élément (Tab. AIV.2/2-61¹). Dans le détail il semble que les vitrinites de Graissessac contiennent plus de Br que celles de Saint-Etienne (Fig. IV.5b,e,f). Il est également possible de déterminer l'affinité organophile des éléments à partir des échantillons moins matures (Ro= 0.8%) et donc plus susceptibles de contenir des éléments chimiques que les autres échantillons dont le Ro, est élevé, soit compris entre 1,25 et 2,1%. En effet, outre les trois éléments déjà cités, et par comparaison avec les échantillons plus matures, il apparaît que les éléments Ge et Nb sont susceptibles d'être associés à cette MO moins mature (Tab. AIV.2/2-17-18). Comme le montre le diagramme S vs. Cr (Fig. IV.5g), le Cr est plutôt associé aux pyrites framboïdales très fréquentes dans l'échantillon Ac16 de la Béraudière (Pl. IV.1c).

lithophiles

Les éléments F, Si, P, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y, Ba, Pb et U possèdent plutôt une forte affinité pour la matière minérale puisque ceux-ci montrent des teneurs plus fortes soit dans le profil de la Béraudière, soit dans la matrice minérale des charbons (Tab. AIV.2/2). Il existe également une corrélation positive entre K, Rb, Sr (Fig. IV.5gh).

chalcophiles

Ils ont été définis à partir des analyses entreprises sur les sulfures provenant des échantillons Ac1 et Ac16 (Tab. AIV.2/2-1-18). Comme le montre le cliché de la planche IV.1c et IV.1g. Tous ces sulfures sont fortement associés à la MO. Ac1 contient des sulfures massifs, en remplissage des parois cellulaires alors que la pyrite framboïdale domine dans l'échantillon Ac16. Dans le détail, l'analyse de ces deux échantillons évoque une affinité chalcophile pour les éléments suivants : S, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, (Ga), As, Br, Mo, Sn, Sb, Au.

Cependant, des différences importantes existent entre les sulfures de ces deux échantillons. En effet, V, Cr et Ni sont peu ou pas représentés dans l'échantillon Ac1 (Tab. AIV.2/1-1) alors que les pyrites framboïdales de l'échantillon Ac16 (Tab. AIV.2/1-17-18) montrent respectivement des teneurs de 2180, 395 et 87 ppm de ces trois mêmes éléments. *A contrario* les sulfures d'Ac1 sont enrichis en éléments Mn, Cu, Zn, As, Br, Mo, Sn, Sb et Au alors que ceux-ci sont absents ou présents seulement à de faibles teneurs dans les pyrites framboïdales (Tab AIV.2/1-17-18).

Eléments dits "indifférents"

Certains éléments comme Ti et Zr ne montrent pas d'affinité marquée d'ordre lithophile, chalcophile et organophile. Pour certains échantillons il semble qu'il y ait une corrélation positive entre Ti et Nb (Tab. AIV.2/1).

2) Origine des variations de teneurs des éléments organophiles

Il existe une différence majeure pour les teneurs moyennes en Br entre les deux bassins étudiés. En effet, celles-ci semblent beaucoup plus élevées dans les vitrinites de Graissessac (60ppm) que dans celles de Saint-Etienne (9ppm) qui sont pourtant de même maturité. En revanche la vitrinite de Saint-Etienne la moins mature (Ac16-18), et également moins riche en pyrite que Ac16-17, en contient 125ppm (contre 32ppm dans la vitrinite riche en pyrite). Autrement dit, il n'y a pas de relation évidente entre la présence de pyrite et le Br (Fig. IV.5e).

¹ Dans le texte, les numéros placés comme suit dans exemples suivant : Ann. III.7/5 ou Ac16-17, correspondent aux numéros d'analyses de la première colonne des tableaux Ann. III.7/1 et 2).

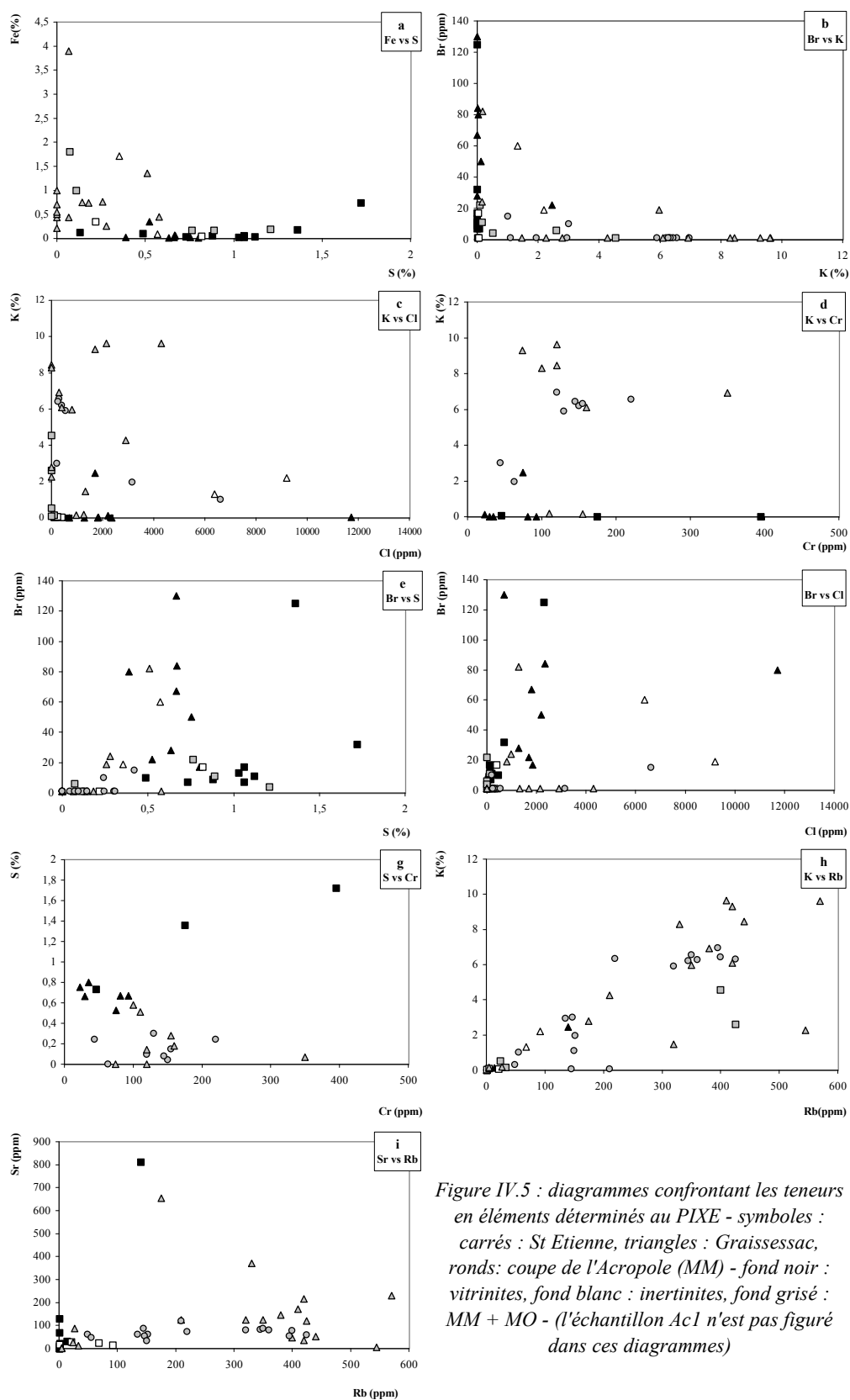


Figure IV.5 : diagrammes confrontant les teneurs en éléments déterminés au PIXE - symboles : carrés : St Etienne, triangles : Graissessac, ronds : coupe de l'Acropole (MM) - fond noir : vitrinites, fond blanc : inertinites, fond grisé : MM + MO - (l'échantillon Ac1 n'est pas figuré dans ces diagrammes)

De plus, pour un même échantillon, la comparaison des teneurs en Br calculées sur les vitrinites et sur les matrices mixtes [MM + MO] dont la proportion de minéraux silicatés est contrôlée par les teneurs en Si et K, ne permet pas d'envisager une affinité autre qu'organophile pour cet élément, ce qu'attestent de nombreuses études antérieures (Goodarzi, 1987; Swaine, 1990; Graham and Roberston, 1995; Huggins et Huffmann, 1996; Spears and Zheng, 1999).

Pour Saint-Etienne, deux hypothèses peuvent être alors retenues pour expliquer la différence observée entre Ac16 et les échantillons des couches Grüner.

La première (1) serait d'ordre environnemental, à savoir que l'environnement de dépôt de l'échantillon Ac16 devait être différent de celui des couches Grüner. La seconde (2) ferait intervenir des mécanismes de chimisorption susceptibles de fixer Br (Swaine et Goodarzi, 1995) de l'échantillon moins mature Ac16, à l'aide de fonctions réactives qui disparaîtraient ensuite avec la diagenèse thermique des charbons (Van Krevelen, 1981). Il est à noter que les hypothèses (1) et (2) ne s'excluent pas mutuellement.

Swaine (1990) note que la présence de Brome dans la MO témoignerait d'un environnement volcanique lors de la sédimentation de cette MO et que cet élément aurait un comportement similaire au chlore (Huggins and Huffman, 1996). Cette remarque appuierait l'hypothèse (1) qui, par ailleurs, est en accord avec les observations de terrain montrant clairement une volcanite d'épaisseur plurimétrique au sommet du profil et également une cinérite à la base de ce profil (Fig. I.6, Pl. I/c-d). Le milieu de sédimentation de la MO à l'origine du charbon Ac16 a vraisemblablement donc été influencé par une composante volcanique.

Cependant, et contrairement aux travaux de Goodarzi (1987) et de Swaine et Goodarzi (1995), qui montrent une déplétion des éléments organophiles lors d'une oxydation de la MO post-maturation, il n'existe pas de différence entre les teneurs en Br des vitrinites oxydées (G42-23, G83-26 et Gfaille-22) et celles de leur homologues non oxydées (G5-19-25, G3-21). Si on considère que le gore inséré dans la 5^{ème} Grüner (Fig. I.5) témoigne d'un environnement volcanique, celui-ci ne semble pas alors perturber cette distribution. Ainsi Br, aurait pu être présent dans les stades de moindre maturité des échantillons des Rieux, et aurait été en partie libéré lors de la destruction thermique des fonctions réactives au cours de la diagenèse. Ces différentes remarques permettent donc d'envisager un processus impliquant l'hypothèse (1) et suivie par une libération du Br lors de la maturation de la MO (hypothèse 2).

Les fortes teneurs en Brome des vitrinites de Graissessac, suggèreraient donc également un environnement de dépôt des charbons influencé par une source volcanique. Mais si on tient compte de l'hypothèse (2), comment se fait-il qu'il y ait autant de Br dans des échantillons dont le *Ro* est élevé, i.e. compris entre 1,25 et 2% ? Cette question nous permet d'émettre une troisième hypothèse (3) qui fait état d'une circulation de fluides postérieures à la maturation de la MO et transportant l'anion Br⁻. Dans ce contexte, l'établissement d'un lien entre ces fluides et ceux responsables des anomalies des paramètres organiques est tentant, d'autant plus qu'il semble que les échantillons anomaux de Graissessac possèdent plus de Br que leur référence. Mais le peu d'analyses effectuées sur ces quelques échantillons ne permet pas de valider une pareille relation. Bien que l'hypothèse (3) soit tout à fait plausible, il paraît difficile de confondre ces circulations de fluides porteurs de Br avec celles susceptibles d'altérer les paramètres RE6, notamment le *T_{max}*. Enfin, il paraît douteux de concevoir un apport massif de Br lors de la diagenèse précoce de la MO, suffisamment important pour obtenir encore de telles teneurs à de tels rangs ce qui suppose que les liaisons, permettant la chimisorption, soient susceptibles de résister à la dégradation thermique.

Un des arguments qui viendrait appuyer l'hypothèse (1) serait l'occurrence d'hydrophilite (CaC₂H₂), dont l'origine est liée aux fumeurs volcaniques (webmineral.net), et

qui a été mise en évidence dans l'échantillon Se6-34 à partir de teneurs en Cl et Ca élevées, respectivement de 0,63 et 1,17% (Tab. AIV.2/1 et 2). Ce même minéral a également été soupçonné dans l'échantillon RG2-37 lors de l'étude DRX (Tab. IV.6; Tab. AIV.2/1 et 2). De plus, la présence de ce minéral coïncide avec la forte teneur en Brome de l'échantillon Se6-34, dont le milieu de dépôt recèle une composante volcanique non négligeable (i.e. cinérites au sommet de la coupe de l'Alzou; Becq-Giraudon, com. pers.). Cette composante volcanique nous permet de justifier également l'hypothèse ③ selon laquelle des fluides peuvent se charger en Br par interaction avec des sédiments volcano-sédimentaires, avant d'affecter la MO.

Au total, il s'avère certain que le Brome est d'affinité organophile. Mais les plus fortes teneurs en cet élément obtenues sur les échantillons matures de Graissessac n'ont pas trouvé d'explication convaincante, d'autres analyses seraient donc souhaitables. Enfin, contrairement aux conclusions de travaux de Goodarzi (1987) et de Swaine et Goodarzi (1995), les vitrinites oxydées de Graissessac ne sont pas caractérisées par une déplétion attendue en Br. Par contre, on peut envisager un apport de Brome postérieur à la maturation des charbons, par des fluides de basses températures qui n'auraient eu aucune influence sur les paramètres de rang de la MO (i.e. sur l'élévation du T_{max}).

Sachant qu'il se rencontre fréquemment dans les argiles (Fig. IV.5d, Goodarzi, 1987; Swaine, 1990; Palmers and Lyons, 1996; Spears et Zheng, 1999), on peut penser que la présence de Cr révélée lors d'une analyse effectuée sur les vitrinites, soit attribuable à des micro-inclusions de ce minéral au sein de la MO (Swaine, 1990). Mais, d'après la figure IV.5d et le tableau AIV.2, seule la vitrinite de l'échantillon Sé6-33 détiendrait des micro-inclusions d'argiles comme l'attestent les teneurs élevées en éléments majeurs et traces liés à ces minéraux (Si, K, et les éléments lithophiles). Comme cela a été démontré par Alastuey et al. (2001), il semble également que Cr soit fortement associé aux pyrites framboïdales. Cependant un examen de la figure IV.5g (S vs Cr) ne montre pas de réelle corrélation positive entre ces deux entités (hormis pour l'échantillon Ac16-17-18), d'autant plus que la présence de pyrites framboïdales dans les échantillons de Graissessac est plutôt occasionnelle. C'est pour ces différentes raisons que nous sommes à même de suggérer une possible relation Cr-MO et Cr-MM à l'instar de ce qu'on envisagé Huggins et Huffmann (1996).

Dans le détail, il semble que les échantillons de Saint-Etienne soient dépourvus de Cr ou en possèdent en deçà de la limite de détection du PIXE. Il existerait donc aussi une ségrégation entre les vitrinites des bassins de Saint-Etienne et de Graissessac pour un même rang donné. En effet, les vitrinites des échantillons de Graissessac sont systématiquement plus riches en chrome (48ppm en moyenne) que celles de Saint-Etienne (6ppm en moyenne) et ces teneurs sont indépendantes de celles de Si, K et S qui pourraient contrôler les teneurs en cet élément (exemple Cad2-28, Tab. AIV.2/2). Seule la vitrinite de l'échantillon Gfaille issue d'un échantillon de charbon pris dans le cisaillement cassant des Rieux, montre des teneurs en chrome similaires à celle de Graissessac (46ppm). Mais cet échantillon renferme également davantage de Si et K ce qui suggère que le Cr est ici contrôlé par des minéraux silicatés (argiles). Sans pour autant renfermer plus d'inclusions minérales si l'on en croit les différentes teneurs en Si, K et S, on notera que les deux analyses effectuées sur les échantillons du compartiment Ouest (Pa1-27 et Cad2-28) renferment trois fois plus de Chrome que les autres vitrinites de Graissessac, ce qui pourrait traduire l'influence d'un volcanisme situé à l'Ouest du bassin, comme par exemple celui qui perturbe la sédimentation dans le bassin de Saint-Affrique (Goloubinoff, 1979). Aussi, en faisant abstraction des micro-inclusions d'argile incluses dans les vitrinites de Graissessac (Sé6-33), l'origine du Cr semble être obéir aux mêmes critères que ceux énoncés pour le Brome et pourrait donc correspondre à un environnement volcanique (Swaine, 1990).

Pour le chlore, l'interprétation paraît plus délicate du fait de la contamination possible par la résine d'inclusion (Tab. AIV.2/61). Néanmoins, une tendance similaire à celle constatée pour le Brome se dégage : on note un enrichissement en chlore pour les échantillons de Graissessac ainsi que pour l'échantillon Ac16 de Saint-Etienne (Fig. IV.5f). De plus, si on considère que les échantillons de Graissessac et de Saint Etienne (couche des Rieux) possèdent globalement le même rang, la même densité et donc la même porosité (Van Krevelen, 1981), la différence de teneur en chlore entre les vitrinites de ces deux bassins pourrait s'interpréter comme une différence de paléoenvironnement similaire à celle évoquée pour le Brome, surtout si on tient compte d'une certaine corrélation entre Cl et Br (Fig. IV.5f). De plus, il est tout à fait envisageable d'envisager aussi les mêmes autres possibilités que celles émises pour l'origine du Br, en ce qui concerne des circulations de fluides froids dont la signature géochimique serait caractérisée par celle des roches avec lesquelles le fluide a interagi (hypothèse (3) antérieure).

En s'affranchissant d'une éventuelle relation entre Zr et Nb liée à la présence d'oxyde de zirconium (zircon, probable), Nb semble associé à la vitrinite peu mature de l'échantillon Ac16. De ce fait, la faible teneur en Nb, des échantillons plus matures, pourrait être due à la disparition des fonctions chimiques réactives vis à vis de cet élément au sein de la matière carbonée. La même remarque pourrait être faite pour Ge bien qu'il puisse être incorporé dans les pyrites framboïdales (échantillon Ac16-17). Les teneurs en V dans les vitrinites comparées à celles obtenues dans les fractions minérales (MM+MO et échantillons de la série Ac), suggèrent que V pourrait être suspecté de posséder des liaisons avec la MO. Cette possibilité est tout à fait compatible avec ce que suggèrent des travaux antérieurs (Swaine, 1990; Huggins et Huffmann, 1996) et cohérente avec les conditions réductrices régnant dans dépôts massifs de MO (Disnar, 1981; Disnar et Trichet, 1983; Ramdani, 1996). Néanmoins le seuil de détection du V dans les échantillons les plus minéralisés étant très élevé (supérieur à la centaine de ppm), il n'est pas possible de certifier l'affinité de cet élément.

3) Les éléments majeurs indifférents

Les teneurs en Ti, Zr (Nb) voire même V (sauf pour les sulfures), ne semblent pas être fonction de la présence de silicates et encore moins de la MO. En effet, les deux premiers éléments sont les constituants majeurs d'oxydes réfractaires tels que le rutile et/ou le zircon qui sont souvent présents sous la forme de petites inclusions au sein de la matrice silicatée ou organique comme c'est le cas pour G83-26. Il n'est d'ailleurs pas non plus exclu d'envisager la présence d'oxydes de vanadium (V_2O_3) toujours sous la forme de micro-inclusions dans ces matériaux ce qui expliquerait la forte teneur en V évaluée pour l'échantillon G83 "vitrinite" (1080ppm).

Les éléments majeurs et mineurs d'affinité lithophile sont essentiellement présents dans les argiles potassiques de type illite, dans les kaolinites, muscovites, biotites, orthoses ce qu'attestent les analyses effectuées en DRX (voir supra).

IV.4.3 Hydrothermalisme ou altération supergène ?

Que ce soit par microscopie photonique ou par DRX, aucun indice minéralogique majeur, susceptible de témoigner de circulations hydrothermales, n'a été mis en évidence.

Les seuls sulfures rencontrés sont étroitement associés à la MO, notamment les framboïdes qui relèvent de la diagenèse bactérienne précoce de la MO. Cependant, le mode de formation des pyrites massives, observées dans les lumières des cellules des clastes organiques prélevés dans la volcanite de la Béraudière (Ac1) et, dans une moindre mesure, dans le faciès gréseux et hydrothermalisé de Landuzière (LAN) n'est pas réellement compris. Il paraît tout de même envisageable de concevoir l'hypothèse d'une solubilisation puis une reprécipitation de ces framboïdes sous l'action d'un fluide circulant postérieurement à la diagenèse de la MO. Plus précisément, à la Béraudière, on pourrait envisager une interaction entre la pyrite framboïdale de la MO et la volcanite. A température élevée, les fluides permettraient ainsi le transfert d'éléments depuis la volcanite vers la MO. Ces fluides chargés en éléments vont provoquer alors la dissolution des pyrites framboïdales et leur reprécipitation pendant la baisse de la température. A Landuzière, une interaction a pu se produire entre le fluide minéralisateur siliceux et ces mêmes pyrites. L'influence de ce fluide paraît attestée par les différences de teneurs en Au, As et Sb, des sulfures des échantillons Ac16 et Ac1, en deçà de la limite de détection pour la pyrite framboïdale du premier, mais respectivement égales 175, 39000 et 125ppm dans les sulfures massifs du second.

Si l'on considère que la présence à la fois de pyrites framboïdales et massives dans l'échantillon LAN de Landuzière (Pl IV.1h) suggère l'origine framboïdale de ces dernières, il convient aussi d'admettre que tous les framboïdes n'ont donc pas été affectés, recristallisés, par les fluides. On notera également que les enrichissements en Au, As et Sb de toute évidence portés par des pyrites et révélés lors d'une analyse ICP-ES, dans un échantillon hydrothermalisé de Landuzière (IV.3.2, Copard et al., sous presse) n'est pas sans rappeler ceux que présente l'échantillon Ac1 (Tab. AIV.2/1-1).

Cependant, ces sulfures ne se rencontrent qu'occasionnellement et les échantillons caractérisés par les anomalies de T_{max} et d'IO ne montrent pas clairement d'enrichissement ou de déplétion en éléments traces et encore moins de phases minérales assimilables à des circulations de fluides. Ainsi, les principales phases observées en DRX reflètent essentiellement des sédiments issus du démantèlement du bassin versant et une oxydation supergène (gœthite).

Le dosage des éléments traces par analyse PIXE, n'a également pas permis de mettre en évidence d'influence hydrothermale sur la géochimie des échantillons. Le brome, le chlore et le Chrome, d'affinité organique, pourraient avoir été introduits dans la MO lors de la charge d'eaux de ruissellement (altération supergène). En pareil cas, ces fluides pourraient avoir acquis tout ou partie de leur charge minérale au contact de matériel volcano-sédimentaire, avant d'interagir avec la MO et d'y introduire par adsorption les éléments incriminés. Cette hypothèse de circulation de fluides supergènes est également attestée par les remarques effectuées sur les variations des teneurs en Br entre l'ensemble "vitritines de Graissessac Ouest + vitritines anomaliques du compartiment Est" par rapport aux vitritines de référence.

En outre, si circulations il y a eu, elles ne semblent pas affecter les paramètres caractéristiques de la MO comme l'indique la non-corrélation entre les teneurs élevées en ces éléments et les anomalies de ces paramètres constatées sur certains échantillons. Dans ce cas, les températures des fluides incriminés devaient être inférieures ou égales à celles enregistrées par la MO au cours de son enfouissement (Tab. IV.5). Est-il alors possible d'envisager de telles circulations sans pour autant affecter la MO ?

En revanche, l'hypothèse d'une influence paléoenvironnementale directe et précoce sur la géochimie minérale de la MO pourrait être avancée pour tenter d'expliquer les distributions des teneurs de ces trois éléments, bien qu'il soit *a priori* très difficile d'admettre une véritable stabilité des liaisons MO-Br ou MO-Cl pendant la diagenèse thermique de la MO.

Enfin, l'analyse PIXE a permis de décrire les affinités de chaque élément analysé et a confirmé les résultats des analyses par DRX. Elle s'avère donc être un outil précieux pour la reconstitution des paléoenvironnements, par l'identification et le dosage des éléments traces. Cependant, la limite de détection de la méthode, de l'ordre de quelques ppm à quelques dizaine voir centaines de ppm selon les éléments, condamne fortement la recherche de l'or ou d'autres éléments tels que les platinoïdes, généralement présents à l'échelle de la centaine de ppb dans la MO sédimentaire (Chyi, 1982; Gayer et Rickard, 1994). Enfin, la grande variabilité des limites de détection des éléments analysés, oblige à utiliser ne considérer qu'avec précautions les teneurs effectives des éléments analysés et peuvent en outre, introduire des biais lors de confrontations inter-élémentaires.

IV.5 Conclusions partielles

L'ensemble des bassins étudiés présente une hyperthermicité consécutive au régime tectonique prévalant pendant la fin de l'orogénèse hercynienne. Cette hyperthermicité est hétérogène non seulement entre deux bassins mais également au sein d'un même bassin.

A la suite du dépouillement des données de sondages des Houillères (1953) et d'Alpern, (1969), ce sont les failles, ancrées dans le socle qui, à l'instar de la faille de Dourdel, contribuent aux variations thermiques observées. Ces accidents peuvent donc être considérés comme des vecteurs de flux de chaleur libérés par la mise en place en profondeur des plutons. Quelques variantes de ce processus peuvent exister notamment à Graissessac où l'acquisition du degré de maturité des charbons semble dépendre étroitement de l'existence de dômes thermiques résultant d'un flux thermique résiduel génétiquement lié à un cycle métamorphique (Becq-Giraudon et Gonzalez, 1986; Copard et al., 2000).

Ce sont les méthodes directes (Disnar, 1995; Barker et Pawlewicz, 1994) qui ont *a priori* permis les meilleures estimations des PaléoTempératures Maximales d'Enfouissement "PTME", i.e. avec un minimum de marges d'erreurs. Ces PTME (Tab. IV.5), bien qu'assez proches de celles déterminées par les méthodes indirectes ont permis de valider les paléoenfouissements supposés nécessaires à la maturation de la MO, soit 1500-2000m. En tenant compte des abaques de Karweil modifiés par Bostick (1971) appliqués aux nouvelles PTME, les durées de houillification pour certains bassins ont été revues à la baisse (Fig. IV.4), c'est à dire proches de 15 Ma au lieu des 20 à 25 Ma préalablement calculés (Copard et al., 2000); les paléoflux thermiques ont également été réestimés.

Conformément à l'objectif initial de ce travail, nous avons tenté de vérifier si des circulations hydrothermales (événements Au 300Ma, Bouchot et al., 1997) avaient bien affecté le charbon. A cet égard, les quelques points suivants sont à souligner :

❶ En premier lieu, les minéralisations primaires à Au-As-Sb-W sont antérieures à la sédimentation stéphanienne comme l'atteste indiscutablement la présence de galets aurifères d'Argentat et d'Alès (Becq-Giraudon, 1997; Becq-Giraudon et al., 1999; Bouchot et al., 1999). Il n'est cependant pas exclu qu'une remobilisation de ce stock d'or primaire ait pu se produire pendant le Stéphanien comme le montrent les indices d'or observés dans le bassin de la Loire (Saint Priest en Jarez, à Landuzière, la Béraudière) et à Lugeac (voir aussi section IV.3.2 : Copard et al., sous presse).

② L'analyse des paramètres caractéristiques de la MO effectuée sur certains charbons, fait apparaître une distorsion entre deux paramètres de rang majeurs, le T_{max} et Ro , le T_{max} pouvant indiquer un rang plus élevé que la réflectance. En première hypothèse, c'est cette anomalie positive de T_{max} (associée à un faible IH, voire, un fort IO) qui serait susceptible d'être le marqueur des circulations hydrothermales incriminées (Copard et al., 2000).

Cependant, tant le cortège minéralogique que l'analyse des éléments traces, ne révèlent d'enrichissement ou appauvrissement en minéraux ou éléments susceptibles de témoigner, à coup sûr, de telles circulations. En d'autres termes, sur la foi de la définition classique du T_{max} (Espitalié et al., 1985), seul ce paramètre (et les IH et IO associés) témoignerait donc d'une venue hydrothermale, de température supérieure ou égale à celle de la PTME de l'échantillon altéré.

Néanmoins, les enrichissements en Br, Cl et éventuellement Cr constatés sur certains échantillons matures de Graissessac, n'ont a priori pu se produire qu'après la maturation de la MO, notamment à la faveur de circulations de fluides. Compte tenu du fait que l'enrichissement en ces éléments ne se corrèle pas avec les anomalies de T_{max} de la MO mais obéit plutôt à une distribution géographique, il ne paraît pas imputable aux fluides précédemment incriminés. A titre d'alternative, nous sommes donc, cette fois, amenés à envisager des circulations froides, i.e. à des températures inférieures aux PTME enregistrées par les échantillons. Ces solutions notamment porteuses des anions Br^- et Cl^- , auraient affecté la géochimie de ces échantillons d'une manière discrète, sans perturber les paramètres caractéristiques de la MO. Dans ce cas, la géochimie de ces fluides aurait été fonction de celle des matériaux avec lesquels ils auraient interagi avant d'affecter la MO. A Graissessac, il s'avère que ces matériaux se caractérisent par une forte composante volcanique.

Au total, seule l'anomalie de T_{max} (associée à l'IO) suggère donc l'influence possible de circulations hydrothermales chaudes avec les échantillons de charbons analysés. Au terme de cette phase de l'étude, il convient désormais de mieux comprendre l'origine des comportements des paramètres RE et notamment celui du T_{max} qui ne reflète pas le même rang que celui fourni par la réflectance. Si l'hypothèse d'une circulation hydrothermale chaude et oxydante est validée, il s'agira alors de répondre aux questions suivantes :

- pourquoi la réflectance n'évolue-t-elle pas comme le T_{max} ?
- pourquoi cette anomalie est-elle principalement rencontrée avec des charbons matures?
- quels seraient l'âge et la température des circulations envisagées sachant qu'elles sont postérieures à la maturation de la MO et qu'elles affichent nécessairement une température supérieure aux PTME enregistrées par les échantillons altérés (Copard et al., 2000) ?

Enfin, l'enregistrement des circulations supposées ne reposant que sur des bases assez fragiles, autrement dit uniquement sur les anomalies de T_{max} , il est concevable de douter de leur influence, voire de leur existence même. Cette interrogation amène les questions supplémentaires suivantes notamment en ce qui concerne l'origine de l'augmentation de T_{max} jugée anormale:

- une circulation de fluide froid de type supergène, est-elle à même d'augmenter de façon considérable le T_{max} ?
- si oui, comment cette augmentation inattendue peut-elle s'expliquer?

C'est à ces questions que nous allons tenter de répondre dans le chapitre suivant.

Légende de la planche de l'article sous presse :

- 1 Lugeac: Mineral assemblage with quartz and euhedral adularia crystals (Ad, Sample LUG 6; polarized light).
- 2 Lugeac : SEM microphotograph of barite laths and silver sulfide (light grey) assemblages.
- 3 Saint-Priest-en-Jarez : exposure of the massive silica beds overlying the Carboniferous sandstone-conglomerate series.
- 4 Saint-Priest-en-Jarez : microphotograph of amorphous to cryptocrystalline silica laminae (Sample SP 3; polarized light).
- 5 Landuzière : Appearance of the silicified sandstone-conglomerate series (Sample LAND 3; polarized light).
- 6 Landuzière : SEM microphotograph of bzenge-shaped and acicular arsenopyrite crystals (light grey), larger pyrite crystals (grey) in a quartz gangue inside plant cells with the cell walls intact (dark grey).

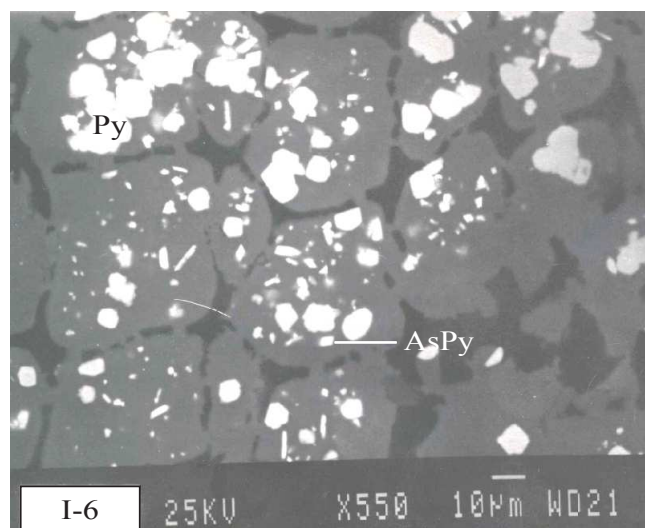
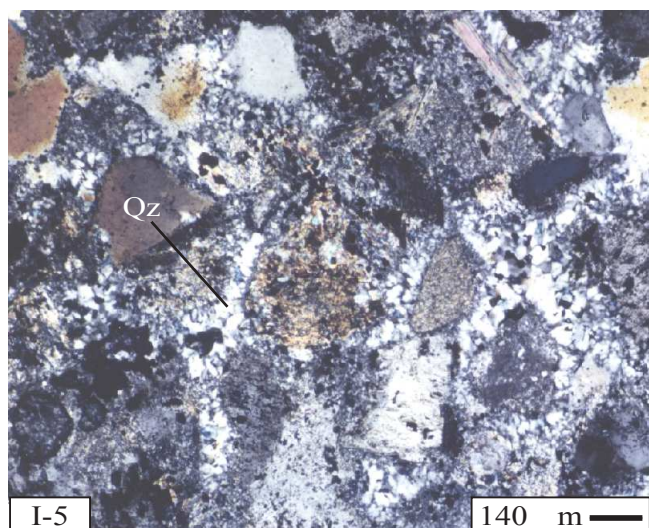
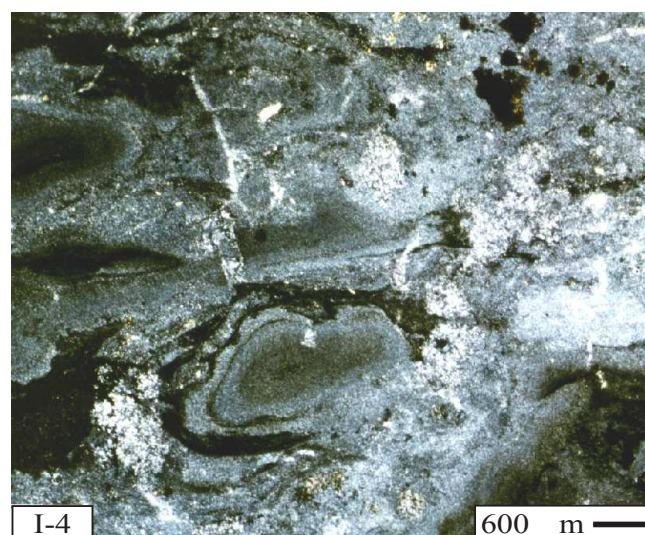
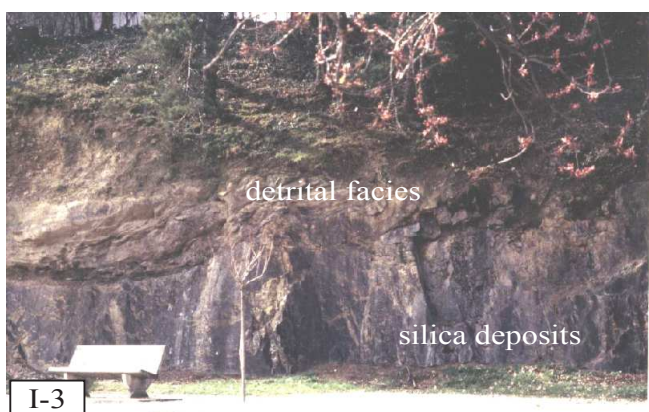
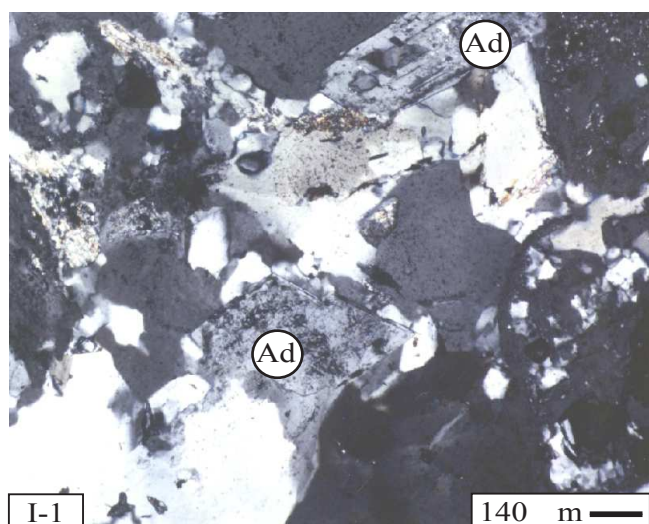
PLANCHE observations pétrographiques en microscopie photonique
IV.1 [lumière naturelle (sans indication) ou lumière polarisée & analysée, LPA]

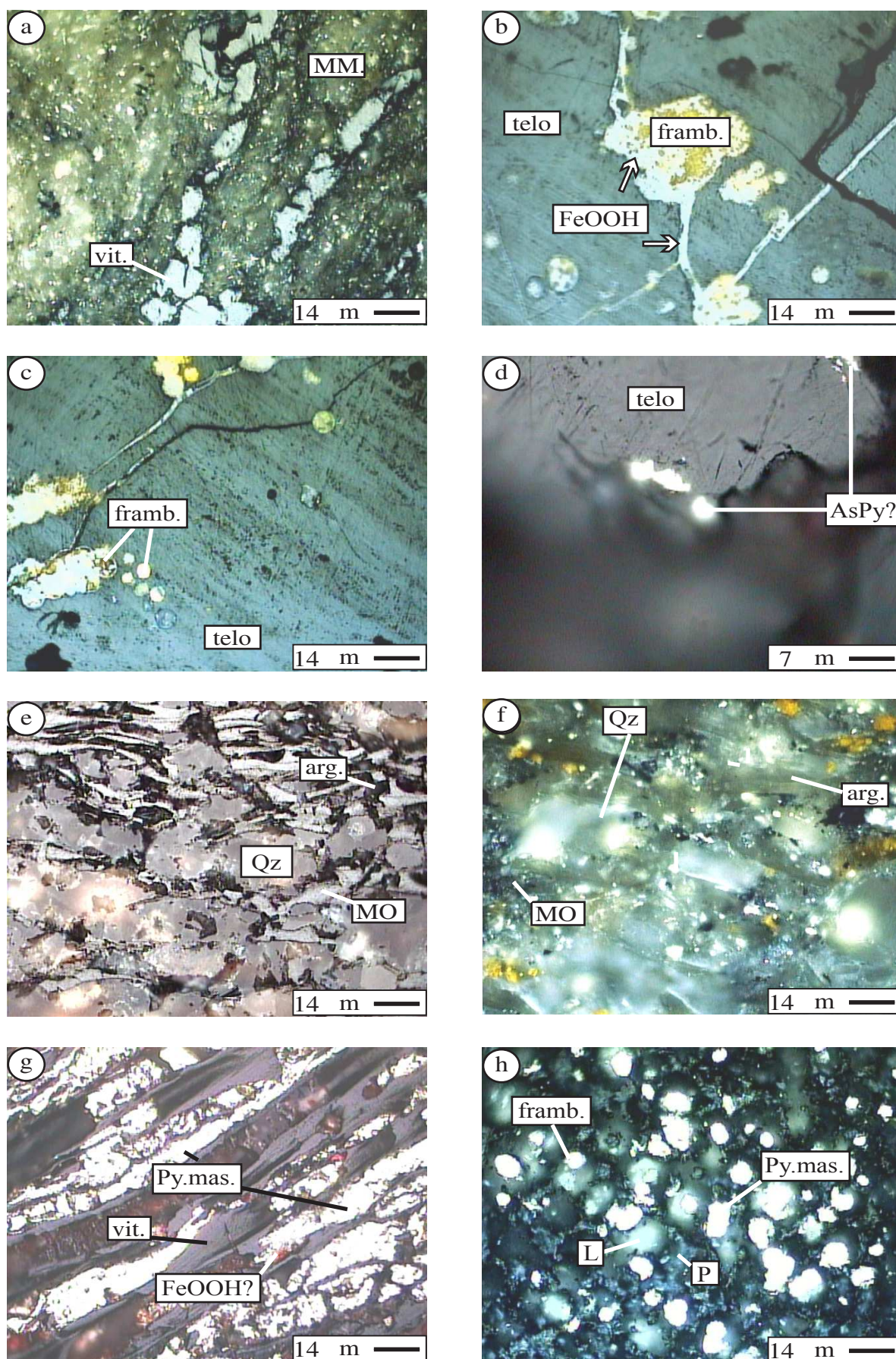
- | | |
|---|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a | faciès silto-argileux comportant des passées riches en MO (échantillon Se3, n°33; affleurement de l'Alzou; Graissessac) |
| b | dépôts amorphes d'oxy-hydroxydes de fer (goethite probable) altérant la pyrite framboïdale (échantillon Ac16, La Béraudière, St. Etienne) |
| c | pyrites framboïdales (échantillon Ac16, La Béraudière, St. Etienne) |
| d | minéralisation en sulfures (arsénopyrite probable) de l'échantillon (échantillon 11332, sondage BA1, GPF Ardèche, cote : 1378m) |
| e | faciès à dominance siliceuse (Qz) comportant des clastes de MO (échantillon Ac3, La Béraudière, St. Etienne) |
| f | faciès argilo-silteux à grains grossiers de quartz comportant des clastes de MO (LPA échantillon Ac14, La Béraudière, St. Etienne) |
| g | remplissage de pyrites massives dans des cellules végétales gélifiées – les zones rougies attestent d'un début d'altération des sulfures en oxy-hydroxydes de fer (goethite ?) (échantillon Ac1, La Béraudière, St. Etienne) |
| h | remplissage de pyrite framboïdale et de pyrite massive dans les cellules végétales dont les parois sont silicifiées (échantillon LAN, affleurement de Landuzière, St. Etienne) |

Légendes

arg.	argile au sens large
AsPy	arsénopyrite (FeAsS)
FeOOH	goethite
framb	Pyrite framboïdale
L	lumière des cellules végétales
MM	Matière Minérale (cortège minéral accompagnant la MO)
MO	Matière Organique
P	paroi des cellules végétales
Py.	pyrite ou plus généralement sulfure.
Py. mas.	pyrite massive
Qz	quartz
telo	telocollinite
vit.	vitrine

note : les figures de la communication (Copard et al., sous presse) ne sont pas mentionnées et possèdent leur numérotation propre.





ALTERATION DES CHARBONS DU MCF

Récemment l'étude de deux paramètres de rang classiques de la matière organique, à savoir le pouvoir réflecteur de la vitrinite (Ro , en %) et le T_{max} (°C) de la pyrolyse Rock-Eval 6 (RE6), nous a permis d'émettre l'hypothèse de circulations de fluides chauds et oxydants post houillification ayant affecté des charbons du Carbonifère supérieur, de divers bassins intramontagneux du Massif Central français (Copard et al., 2000). Cette interprétation se basait principalement sur des valeurs anormalement fortes du T_{max} par rapport à la réflectance, amenant à une information conflictuelle en terme de degré de maturité de ces charbons. De surcroît, ces valeurs anormalement fortes du T_{max} s'accompagnaient fréquemment par de fortes valeurs de l'Indice d'Oxygène RE6 et de faibles valeurs d'Indice d'Hydrogène. De précédentes études ayant montré l'invariance du T_{max} en pareil cas, nous avons exclu que ces phénomènes aient pu résulter d'un processus d'altération supergène. Il a donc été logiquement suggéré que la distorsion de ces paramètres de rang devait nécessairement impliquer un événement à la fois thermique oxydant ayant permis de faire évoluer le T_{max} et conjointement l'IH et l'IORE6.

Outre le comportement inaccoutumé du T_{max} , les observations pétrographiques effectuées sur ces charbons ont aussi révélé des micro-fracturations découpant les vitrinites et pouvant être accompagnées ou non de franges de plus faible réflectance que le cœur de la particule affectée. Ces observations uniquement effectuées sur ces charbons, nous ont amené à suggérer que ces critères pétrographiques étaient attribuables aux événements thermiques et oxydants précédemment incriminés.

Cependant, des remarques concernant ces critères pétrographiques (Koch, com. pers.) nous ont conduit à considérer une analogie entre les stigmates observés et des marques d'altération supergène. De plus, il semblerait que les circulations chaudes incriminées auraient préférentiellement, voire spécifiquement affecté certains charbons de haut rang caractérisés par un $Ro > 1,5\%$. En revanche, les charbons de bas rang ($0,5 < Ro < 0,9\%$) ne montrent pas d'élévation du T_{max} mais une simple diminution de l'IH et une augmentation de l'IO classiquement attribuables à une altération supergène (Copard et al., 2000). La prise en compte de ces deux remarques oblige à reconsidérer l'hypothèse d'un couple température / oxydation susceptible d'avoir provoqué l'augmentation du T_{max} et du IORE6 de charbons de rang élevé, ainsi que la diminution conjointe de leur IH. Cette remise en question nous a naturellement conduits à formuler d'autre(s) hypothèse(s) sur le ou les processus responsable(s) de cette altération.

L'objectif prioritaire de ce chapitre est d'affiner la caractérisation du processus d'oxydation invoqué, à travers ses marques spécifiques et notamment au niveau fonctionnel. Ensuite, il s'agit de préciser les conditions dans lesquelles ce processus s'est développé et que l'on soupçonne maintenant de n'avoir mis en jeu que des températures modérées.

Sur le plan analytique, nous avons procédé selon une double approche, pétrographique (observation optique et mesure du pouvoir réflecteur de la vitrinite) et géochimique : pyrolyse Rock-Eval 6 (RE6), analyses élémentaires et analyses de caractérisation de type industriel

(teneur en MV, taux d'humidité et de cendres). Cette approche analytique essentielle a été complétée par des études en microspectroscopie IRTF, ainsi que par une extraction alcaline. C'est en fait de ces deux dernières approches que nous attendions les indications majeures sur les conditions dans lesquelles s'est développée l'altération oxydative étudiée, à travers une caractérisation des groupes oxygénés portés par la MO.

Nous nous sommes en premier lieu focalisés sur les échantillons de Saint-Etienne et, bien qu'ils aient fait l'objet d'une étude antérieure (Copard et al., 2000), sur ceux de Graissessac. Qu'elles proviennent de charbons nouvellement étudiés ou non, les données de ces analyses ont, dans la mesure du possible, été comparées avec les résultats antérieurs (Copard et al., 2000), mais aussi avec d'autres données de la littérature. Parallèlement, des charbons ont aussi été soumis à une altération thermique simple, afin de contrôler l'influence du seul effet de la température sur les paramètres étudiés.

Dans cette étude une attention plus particulière a été portée aux échantillons G43 de Saint-Etienne, ainsi qu'aux échantillons RG2, Sé2 et Sé6 de Graissessac, jugés représentatifs des types d'anomalies précédemment décrits (Copard et al., 2000). A ces échantillons sont systématiquement associés des échantillons homologues (i.e. provenant du même affleurement) nommés références si et seulement si, ils répondent aux conditions suivantes :

- leur T_{max} et leur Ro sont cohérents entre-eux et fournissent donc la même indication de rang;
- ils ont un Ro identique à celui de l'échantillon altéré dont ils constituent la référence;
- ils ne montrent aucune marque d'oxydation tant d'un point de vue pétrographique que géochimique ; ils doivent donc présenter un IH et un IO cohérents avec leur degré de maturité;
- ils doivent être de même âge, appartenir au même compartiment tectonique et à la même coupe que l'échantillon anormalique dont ils constituent la référence.

Les échantillons G51, pour G43-G42, RG1 pour RG2 et enfin Sé42-Se5 pour Sé2-Sé6 répondent à ces conditions et seront donc utilisés en tant que références afin de rendre compte des modifications chimiques qu'ont subies les charbons anormaliques.

V.1 Evidence d'un processus thermique et oxydatif ?

Il s'agit ici d'analyser les différents comportements des paramètres géochimiques (RE6, analyses élémentaires) et optiques (Ro), dont les valeurs numériques sont reportées dans le tableau V.1, qui permettent la caractérisation d'éventuels enregistrements de processus d'altération. Une discussion de ces résultats fera l'objet, entre autres, d'une comparaison avec des résultats de travaux antérieurs, notamment ceux fournis par Copard et al. (2000).

La même démarche a été appliquée à deux sites géologiques distincts qui n'ont, *a priori*, été affectés que par un processus d'altération thermique. Plus particulièrement, il s'agit de MO affectée par une circulation hydrothermale avérée (sondage de Balazuc; programme GPF Ardèche) et également par la mise en place d'une volcanite (Saint-Etienne).

La synthèse de ces résultats nous amènera à nous interroger sur la réalité de l'existence de fluides capables d'induire une évolution des paramètres géochimiques et optiques telle celle qu'ont décrite Copard et al. (2000).

V.1.1 Comportements des différents paramètres géochimiques et optiques

1) Données géochimiques

Les échantillons de charbons prélevés à Saint-Etienne peuvent être subdivisés en deux grands groupes d'après leurs valeurs de Ro. Le premier groupe comprend uniquement les charbons numérotés de 1 à 18¹ (Tab. V.1), dont les Ro sont comprises entre 0,73 et 0,94%, valeurs qui permettent de les classer en tant que HV(A)B selon la classification nord-américaine (Tab. AII.1); sauf le n°9, dont la réflectance égale à 0,58% correspond à un rang de HV(C)B). Le second groupe comprend des échantillons de degré de maturité plus élevé, soit avec des Ro compris entre 1,39 et 1,82%, ce qui les classe parmi les charbons MVB et LVB. En ce qui concerne les échantillons de Graissessac, le lecteur est invité à se référer à la note de Copard et al. (2000) incluse en annexe. Pour mémoire, la réflectance des échantillons issus de ce site amène à les ranger dans le second groupe distingué ci-dessus, y compris les échantillons les plus matures (Ro = 2%) qui proviennent du compartiment tectonique Ouest de Graissessac. Ainsi, globalement, le premier des deux groupes distingués s'inscrit dans la fenêtre à huile pétrolière et le second, dans celle des gaz humides à secs (i.e. Ro > 1,25%).

Des anomalies positives de T_{max} ont été mises en évidence sur certains échantillons de Saint-Etienne et de Graissessac. Dans un diagramme emprunté à Teichmüller et Durand (1983), les échantillons caractérisés par cette anomalie s'inscrivent au-dessus de la bande de corrélation, qui reflète une correspondance de rang entre la réflectance et le T_{max} (Fig. V.1). Ainsi, la dispersion des valeurs de T_{max} des échantillons anomaux, implique une gamme de rang des charbons beaucoup plus étendue que celle effectivement fournie par la réflectance.

Hormis SCM2, faiblement pourvu en Corg, l'analyse de la figure V.2 révèle que les charbons appartenant au groupe 2 sont caractérisés par des IORE6 modestes, mais surtout par une forte dispersion de leur index d'hydrogène (IH) avec des valeurs qui s'échelonnent de 280 jusqu'à 40 mgHC.g⁻¹COT. *A contrario*, certains échantillons du second groupe (Tab. V.1) sont plutôt caractérisés par de forts IO (>20 mg O₂.g⁻¹COT) et de faibles IH attestant ainsi d'un fort degré d'oxygénation de ces MO. Ces caractéristiques de la MO sont aussi observées dans un classique diagramme de Van Krevelen (Fig. V.3), ce qui confirme les données de pyrolyse

¹ Pour simplifier, lorsque l'énumération des échantillons est longue, on fera appel à leur numéro présenté dans le tableau IV.2 et III.1 (pour Copard et al., 2000)

	échantillons	paramètres de rang				paramètres de la pyrolyse Rock-Eval 6			rap. atomiques		paramètres industriels		
		Ro (%)	Tmax (°C)	IH (mg HC/gCOT)	COT (%)	IO RE6 (mg O2/gCOT)	IO CO2 (mgCO2/gCOT)	IO CO (mg CO/gCOT)	H/C	O/C	MV % daf	humidité (%)	cendres (%)
SAINT - ETIENNE	Rb1	0,94	447	88,5	16,69	8,2	8,8	3,1	0,70	0,08			
	Rb2	0,91	437	243,4	49	6,0	6,0	2,9	0,76	0,08			
	Rb3	0,85	441	137,8	21,93	9,2	9,0	4,7					
	Rb4	0,88	444	135,7	47,06	10,9	10,9	5,3	0,70	0,10			
	Rb6	0,90	441	139,7	63,24	8,3	8,5	3,6					
	Rb5	0,82	437	203,1	65,50	7,3	7,9	2,8	0,80	0,09			
	Rb7	0,73	433	214,0	56,26	8,2	8,5	3,4	0,77	0,08	38	2,6	19,7
	Rb9	0,77	433	247,3	57,59	6,0	6,3	2,6	0,77	0,09			
	Rb8	0,58	435	203,3	69,22	8,0	8,3	3,3	0,74	0,09			
	Rb10		435	255,5	67,57	5,4	5,1	2,9					
	Rb11		432	269,9	69,18	7,7	7,9	3,5					
	Rb12		444	41,2	1,48	15,0	16,9	4,7					
	Rb14	0,81	437	280,9	58,08	3,7	3,8	1,6	0,79	0,08	36,5	2,4	22,7
	Mont1	0,81	442	244,5	83,06	3,7	3,6	2,0					
	ALP1	0,80	433	172,8	76,02	8,9	8,8	4,4					
	ALP2	0,84	439	165,9	63,46	13,0	13,3	5,8	0,66	0,10			
	SCM1	0,79	439	239,8	78,34	3,2	3,3	1,3					
	SCM2	nd	448	53,3	1,84	27,6	37,6	0,5					
	SCM3	1,39	593	15,4	74,65	21,5	21,9	9,8	0,48	0,10			
	G3	1,48	487	86,1	54,39	5,4	5,5	2,5	0,60	0,04	23,2	1,5	67,7
	G4bis	1,50	492	67,1	58,07	3,4	3,7	1,1	0,60	0,03	18	1,7	31,3
	G4fauille	1,62	509	51,1	68,01	12,2	12,1	5,9	0,60	0,07	23,3	2,3	43,4
	G4.2	1,46	575	17,5	57,40	32,4	34,5	12,8	0,50	0,28	27,6	7	31,5
	G4.3	1,45	576	13,8	37,54	43,1	49,0	13,2	0,53	0,16	40,5	5,6	66,7
	G5.1	1,51	490	86,7	75,37	4,0	3,9	2,0	0,60	0,04	19,2	1,5	2,5
	G5.2	1,51	491	87,1	67,53	3,2	3,4	1,3					
	G5.3	1,56	489	92,9	82,22	4,4	4,6	1,9					
	PN1	1,82	558	25,7	88,70	3,5	3,7	1,4	0,52	0,04			
	G8.3 MO	1,72	588	14,8	26,76	22,6	27,1	5,1	0,45	0,12			
	GRAISSESSAC	Guil1	1,25	478	138,9	87,29	2,3	2,3	1,1	0,60	0,04	22,8	1,3
Sé1		1,41	477	107,1	54,53	3,3	2,8	2,2					
Sé2		1,31	524	29,1	50,37	35,1	39,6	11,1	0,53	0,16			
Sé3		1,36	482	86,9	12,78	4,7	5,0	1,9	0,61	0,05	38,9	0,8	
Sé41		1,40	473	105,2	17,88	4,8	4,6	2,5					
Sé4.2		1,40	474	111,9	29,19	3,8	4,0	1,5	0,63	0,05	31	1	74,2
Sé4.3		1,46	490	42,6	39,82	10,1	12,5	1,7	0,50	0,05			
Sé5		1,46	481	86,3	62,71	3,5	3,3	1,8	0,59	0,05	21,4	1,5	30,9
Sé6		1,45	522	32,6	52,32	34,8	38,6	11,7	0,52	0,14			
RG1		1,25	475	96,2	58,98	4,9	5,0	2,2	0,58	0,05	22,9	2,7	30,1
RG2		1,20	539	14,3	21,18	43,4	50,7	11,3	0,54	0,24			
RocCamp		1,48	555	26,8	70,05	27,7	28,9	11,6	0,52	0,13	24,7	6,9	12
Ray		1,46	483	59,2	53,93	9,2	9,2	4,5	0,55	0,06			
Mou1		1,39	513	34,0	51,72	42,2	45,9	15,4	0,53	0,19			
Pa1		2,05	609	5,7	54,20	34,0	37,2	12,2	0,42	0,16	27,5	8,7	16,6
Cad2		2,15	600	9,8	47,53	25,3	29,0	7,2	0,43	0,12	32,2	4,9	53,1
Cad1		2,05	612	11,0	73,80	23,4	24,9	9,4					
Sal		1,49	524	3,9	9,51	55,9	69,8	8,9					
Sal'	1,45	528	6,0	3,65	46,5	54,9	11,5						

Tableau V.1 : valeurs des principaux paramètres mesurés sur les échantillons de St. Etienne et de Graissessac - les réflectances en grisées correspondent à celles mesurées par Copard et al. (2000)

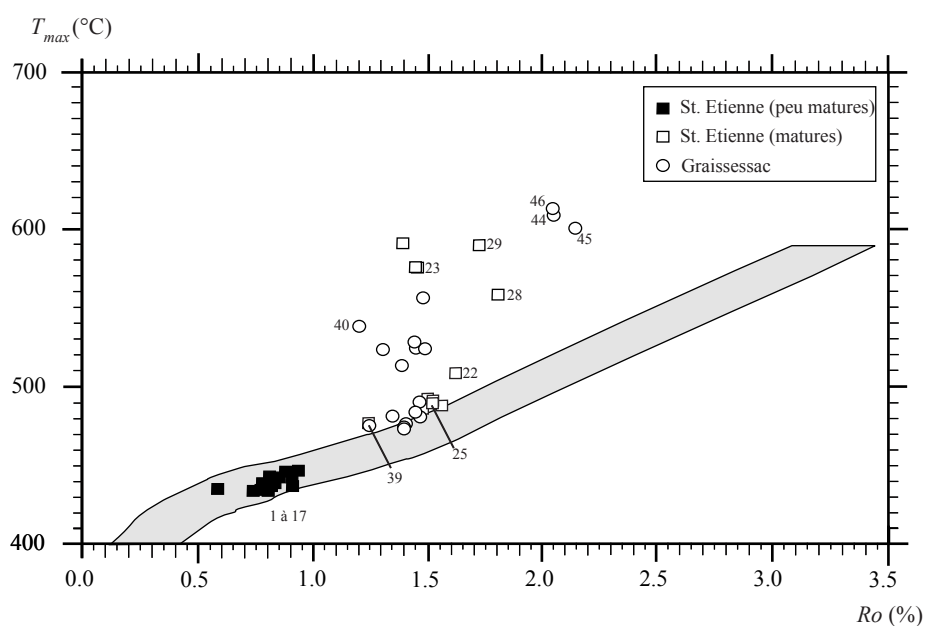


Figure V.1 : diagramme Ro / T_{max} appliqué aux charbons de St. Etienne et de Graissessac (emprunté à Teichmüller et Durand, 1983) - les numéros correspondent à ceux du tableau V.1

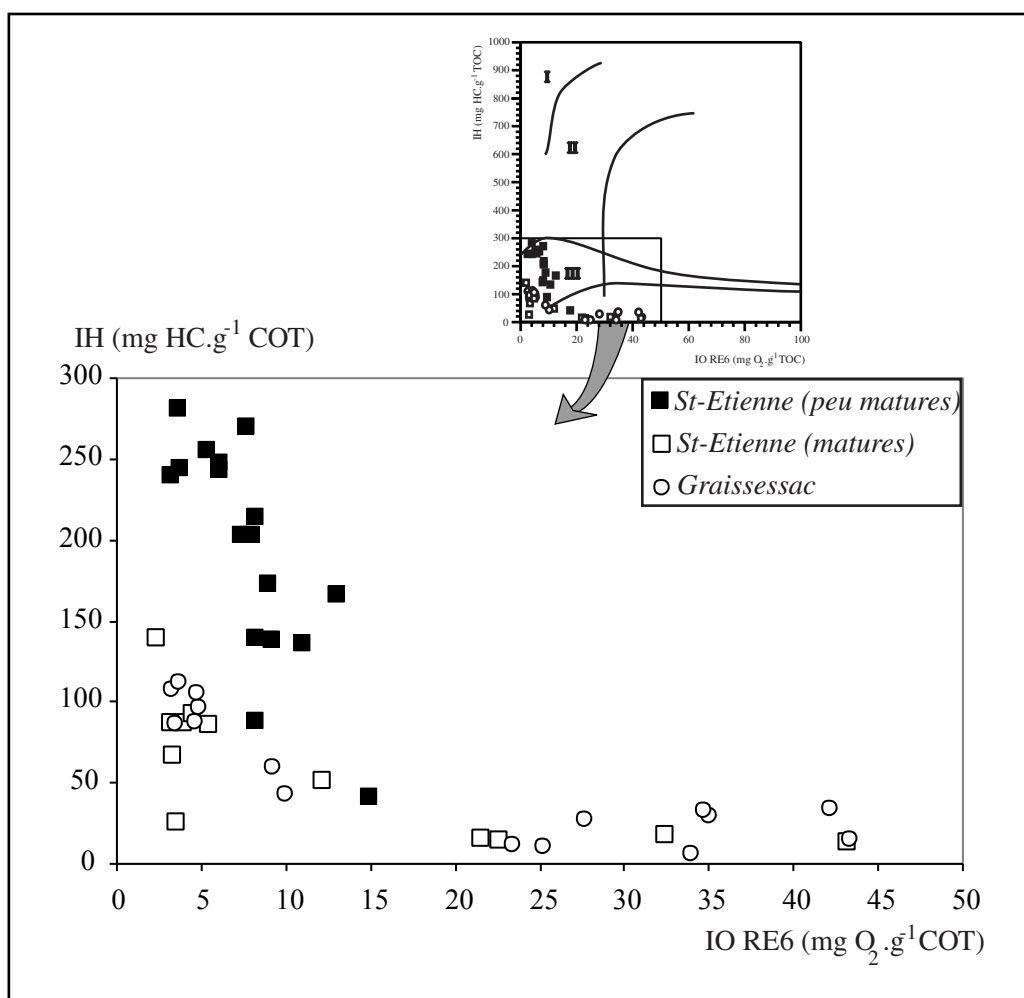


Figure V.2 : diagramme $IH / IORE6$ appliqué aux charbons de St. Etienne et de Graissessac

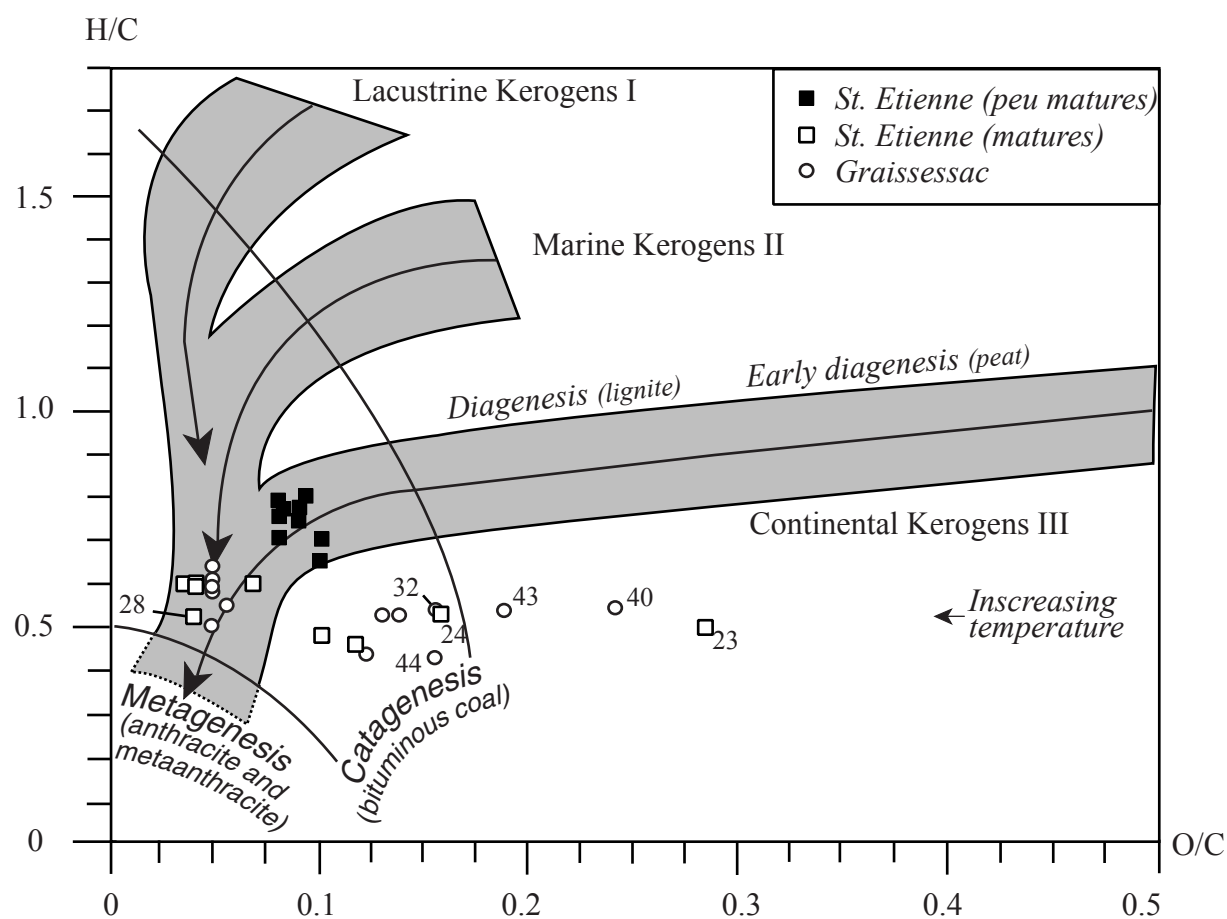


Figure V.3 : diagramme de Van Krevelen des échantillons de St.Etienne et de Graissessac.

RE6. En outre, la confrontation des données fournies par les échantillons altérés avec celles de leurs homologues supposés non altérés, montre que les premiers ont enregistré une diminution du rapport H/C de l'ordre de 0,1. Autrement dit, ces charbons altérés ne présentent pas une diminution en hydrogène importante, mais présentent en revanche, un gain en oxygène non négligeable. Ceci dénote qu'ils sont oxydés.

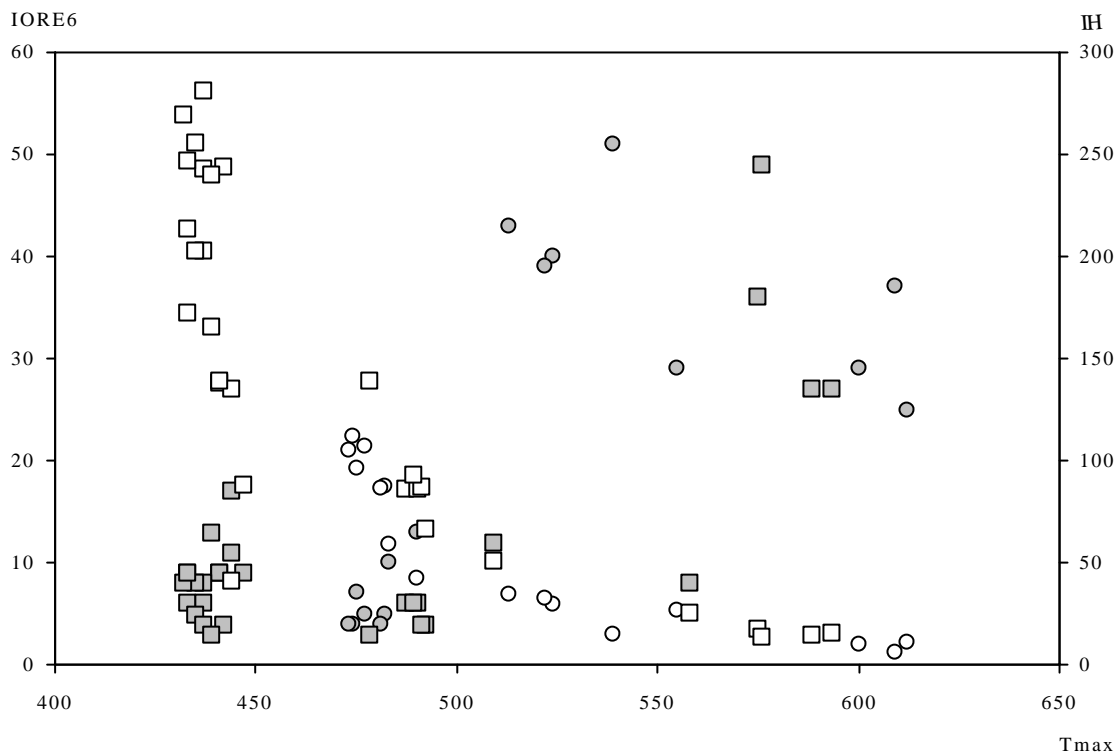


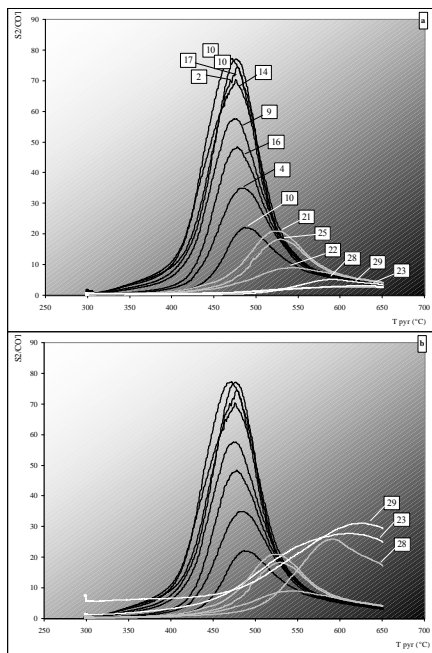
Figure V.4 : diagramme T_{max} / IORE6 / IH des échantillons de Graissessac et de Saint-Etienne – carré blanc et gris clair : IH et IO des échantillons de Saint-Etienne; rond blanc et gris clair : IH et IO des échantillons de Graissessac.

La figure V.4a, qui présente les paramètres IORE6, IH et T_{max} des échantillons, suggère que, mis à part pour l'échantillon PN1, les forts IORE6, enregistrés par certains charbons matures, sont étroitement associés à des valeurs de T_{max} anormalement fortes par rapport à leur réflectance¹ (Fig. V.1; Tab. V.1). Le remplacement de l'IORE6 par l'IOCO₂ ou l'IOCO n'apporte pas de résultat beaucoup plus marquant. Ainsi, les IOCO₂ des échantillons anomaux constituent toujours un nuage de points comparable à celui de l'IORE6, ce qui ne permet pas d'établir une relation nette entre l'accroissement du T_{max} et celui de ces indices d'oxygène. Néanmoins, on peut remarquer l'existence d'une corrélation positive mieux définie entre l'IOCO et le T_{max} .

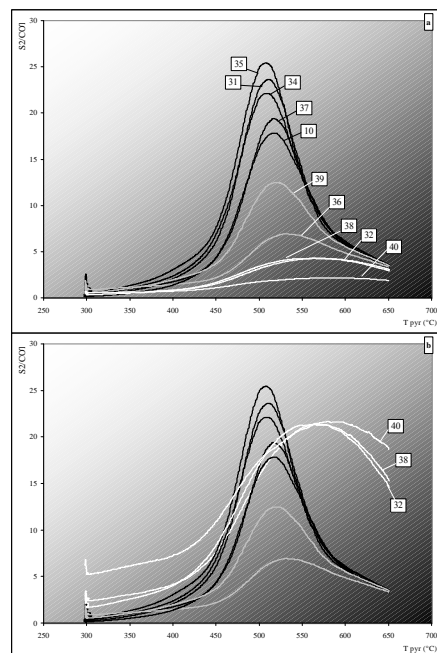
2) Etudes des pyrogrammes RE6

Les faibles degrés d'hydrogénation des charbons anomaux (Tab. V.1) impliquent nécessairement des pics S₂ peu développés (Fig. V.5a et 6a), ce qui peut engendrer de fortes

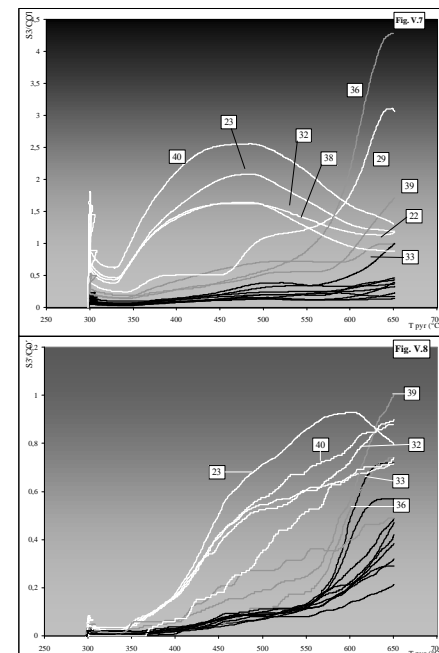
¹ nous les appellerons désormais échantillons anomaux



échantillons (noir : peu mature - gris : mature non altéré - blanc : mature oxydé)



échantillons (noir : non altéré - gris : peu altéré - blanc : altéré)



échantillons (noir : non altéré - gris : peu altéré - blanc : altéré)

incertitudes sur la valeur du T_{max} . Les courbes présentées dans les figures V.5a et 6a, ont été réalisées en normalisant les valeurs du signal détecté par le FID, par la masse puis par la teneur en Corg des échantillons. Les températures indiquées dans le tableau V.1 représentent des valeurs moyennes de trois pyrolyses RE6 effectuées sur ces charbons afin de tester la reproductibilité de l'analyse et notamment de la détermination du T_{max} . Les écarts obtenus entre différentes valeurs de T_{max} sont généralement compris entre 15 et 30°C pour les pics S_2 les plus plats. Cependant, même si l'on admet que l'on sélectionne arbitrairement les valeurs de T_{max} minimales, les échantillons se situent toujours au-dessus de la bande de corrélation R_o / T_{max} (Fig. V.1) ce qui démontre qu'ils sont effectivement bien anormaux.

La lecture de l'augmentation du T_{max} n'étant pas évidente par comparaison du signal d'un échantillon de référence, avec celui beaucoup plus faible, de son homologue anormalique (exemple G51 comparé à G42), un coefficient d'amplification a été appliqué au signal S_2 de certains échantillons présentant des faibles IH (Fig. V.5b-6b). Cette multiplication permet de mieux rendre compte du déplacement effectif du T_{max} des échantillons altérés.

Le déplacement anormal de T_{max} par rapport à la réflectance est accompagné par de forts IORE6. En pyrolyse RE6 l'enregistrement séparé des dégagements de CO_2 et de CO amène à intégrer les deux signaux correspondants respectivement appelés pics S_3 et S_3' . Afin de tenter d'exploiter ces deux signaux, nous avons procédé aux mêmes normalisations que pour le signal S_2 , c'est à dire, par rapport à la masse de l'échantillon et à sa teneur en Corg. (Fig. V.7 et 8).

Manifestement, les échantillons anormaux produisent un dégagement de CO_2 beaucoup plus important que leur homologue sain (Fig. V.7). Cependant, il semble que cette libération, et bien qu'elle soit au-delà de la surface d'intégration comptabilisée dans l'IOCO₂ (400°C), atteint son paroxysme à des températures de pyrolyse modestes, soit entre 450 et 500°C, pour la plupart des échantillons oxydés. Hormis pour G83, le signal tend systématiquement à diminuer par la suite. Le pic S_3 des échantillons non oxydés, relativement plat, se caractérise quant à lui par un sommet dont la température est légèrement inférieure à celle du T_{pic}^1 des hydrocarbures (Fig. V. 5a-6a et 7). Enfin, pour certains échantillons (oxydés: n°23-32-38-40; peu ou pas oxydés: 22-33), la terminaison des pics S_3 tend à se rapprocher d'une valeur commune (Fig. V.7).

Les charbons oxydés libèrent davantage de CO que les charbons sains et ce, dès le début de la montée en température (Fig. V.8). Pour les MO oxydées, le signal montre une progression quasi linéaire jusqu'à la fin du programme de température ou, plus rarement, diminue (G42) ou se stabilise (Se2) pour des températures comprises entre 550 à 600°C. Pour l'essentiel, le CO dégagé par les échantillons non oxydés semble donc provenir d'une décomposition tardive de fonctions oxygénées, et donc vraisemblablement intimement liées à la structure aromatique du charbon.

3) Les marqueurs pétrographiques

Les charbons de Saint-Etienne sont, classiquement, des charbons humiques, fréquemment rencontrés dans l'hémisphère Nord. La vitrinite constitue le groupe de macéraux dominant (entre 85 et 95%) dans lequel est fortement représentée la telocollinite sur laquelle la réflectance a été mesurée (Pl. V.1a-d). A moindre rang les charbons (n°1 à 17) renferment également des liptinites (Pl. V.1a) qui émettent une fluorescence dans des tons jaunes sous

¹ $T_{max} = T_{pic} - 40^\circ C$

excitation UV (Pl. V.1b). Enfin une quantité mineure d'inertinites a également été identifiée (Pl.V.1c).

Un des traits caractéristiques des charbons matures anomaux est notamment d'être constitués par des telocollinites et desmocollinites présentant des caractères morphologiques singuliers. Plus particulièrement, ces macéraux sont assez fréquemment caractérisés par des micro-fractures, sans remplissage, découpant les bordures des particules (Pl. V.1e) ou se développant le long de fractures d'origine microtectonique (Pl. V.1f). Ces critères morphologiques ont plus rarement été observés sur des fusinites et des sclérotinites. En outre, ces cicatrices sont plus rarement accompagnées par des franges de réflectance négatives (IV.2.1.3; Pl. V.1g) et sont associées à une forte microporosité (Pl. V. 1h) de la particule altérée. Enfin un relief plus fort, par comparaison avec d'autres particules constituées du même macéral, a fréquemment été observé.

4) Les paramètres industriels

Notre attention s'est uniquement portée sur les teneurs en MV (daf), l'humidité du matériau et le taux de cendres. Les valeurs de ces paramètres qui sont reportées dans le tableau V.1, sont comparées aux résultats issus des travaux antérieurs : Fredericks et al. (1983), Mathews et Bustin (1984), Goodarzi et Cameron, (1990). Les deux premières études concernent l'oxydation naturelle de charbons dont les Ro sont compris entre 0,8 et 1%; la troisième traite de l'influence d'un dyke sur les paramètres caractéristiques de la MO.

Systématiquement, les échantillons anomaux présentent des taux d'humidité et des teneurs en MV largement supérieurs à ceux des échantillons non altérés. Les taux de cendres, qui représentent la proportion de fraction minérale présente dans l'échantillon, indiquent simplement si l'on a affaire à un charbon massif ou non et ne constituent évidemment pas un critère d'oxydation des MO.

Différentes équations ont été établies dans le but de re-calculer les MV à partir des données de la réflectance. Sur la base de 392 échantillons provenant de différents bassins houillers français du Carbonifère, Alpern (1969) a pu établir l'équation suivante :

$$\textcircled{1} \text{ MV} = 10^{(2.01-0.054Ro)} + 10^{(0.87-0.087Ro)}$$

Pour les charbons belges, Noël (1964; dans Alpern, 1969) a proposé l'équation suivante:

$$\textcircled{2} \text{ MV} = 10^{(1.89047-0.35831Ro)}$$

C'est cette dernière équation qui nous a permis de d'estimer les réflectances des échantillons prélevés dans les différents sondages des Houillères, à partir de leurs teneurs en MV (IV.2.1.3). Dans la figure Fig. V.9, sont reportées les teneurs en MV réelles et celles recalculées selon les deux équations, théoriques ci-dessus, à partir de la réflectance des 45 charbons de Saint-Etienne étudiés par Alpern (1969; Tab. AV.1). On remarque que les deux équations appliquées amènent à des résultats identiques. Ceci valide donc l'application que nous avons faite, de l'équation (2) à nos charbons humiques d'âge Carbonifère (IV.2.1.3). Ainsi, la corrélation établie entre ces deux paramètres de rang MV et Ro , s'apparente à celle établie par Teichmüller et Durand (1983) entre la réflectance et le T_{max} . Finalement, nous avons reporté, dans le diagramme MV- Ro , les teneurs en MV de nos échantillons ainsi que celles, théoriques, calculées selon les deux équations présentées ci-dessus.

D'après les données reportées dans la figure V.9, un groupe d'échantillons (G43-Se3-Pa1-Cad2) possède des teneurs en MV anormalement fortes qui se signalent par des points situés au-dessus de la corrélation entre la réflectance et les teneurs en MV. Les incertitudes de

mesure de la réflectance et des teneurs en MV contribuent aux écarts entre les autres points et les deux courbes théoriques.

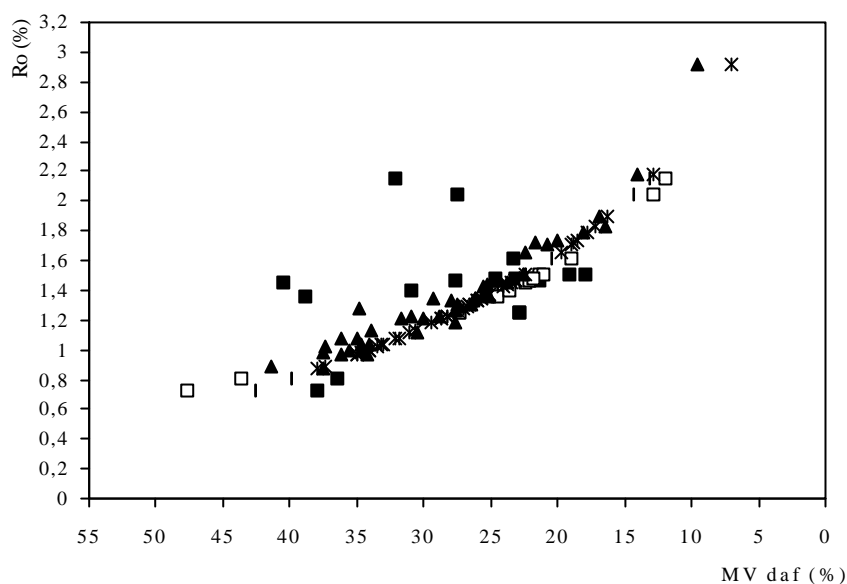


Figure V.9 : diagramme R_o / teneurs en MV des échantillons analysés –
 carrés noirs : teneurs en MV mesurées des échantillons de cette étude – losanges blancs : teneurs en MV de nos échantillons calculées selon l'équation de Noël (1964) – carrés blancs : teneurs en MV calculées de nos échantillons selon l'équation d'Alpern (1969) – triangles noirs : teneurs en MV mesurées de 45 échantillons de St. Etienne (Alpern, 1969) – croix noire : teneurs en MV des 45 échantillons d'Alpern calculées grâce à l'équation de Noël (1964).

5) Comparaison avec les données antérieures

Les caractéristiques des charbons anomaux étudiés apparaissent fortement similaires à celles précédemment observées par Copard et al. (2000). En effet, la même tendance est enregistrée lorsque l'on confronte les deux paramètres de rang de la MO, à savoir R_o et T_{max} (Fig. V.10). On observe les mêmes évolutions (opposées) de l'IH et de l'IO avec le T_{max} (Fig. V.11). *A contrario*, hormis deux échantillons d'Argentat présentant des degrés d'oxydation extrêmes (Tab. IV.1; A3 et A3'), les charbons moins matures prélevés également dans le Déroit de Rodez et qui présentent fréquemment aussi des degrés d'oxydation élevés (n°50-51-54-57-59-62), ne montrent pas d'élévation notable de T_{max} , tout comme ceux prélevés à Saint-Etienne.

La chute du rapport atomique H/C (Fig. V.3) enregistrée par les charbons anomaux par rapport à leur référence, serait nécessairement imputable à une libération notable d'entités aromatiques ($H/C < 1$), dont le H/C serait supérieur à celui de l'échantillon affecté par l'oxydation, auxquelles s'ajoutent vraisemblablement des groupes aliphatiques résiduels ($H/C > 1$). Les valeurs relativement homogènes de ce rapport, comprises entre 0,5 et 0,54 pour les échantillons anomaux de même rang, impliqueraient soit que ces échantillons se placent dans le dernier stade des réactions d'oxydation, caractérisé par un simple gain en oxygène (Joseph et Oberlin, 1983) ou soit, et si l'on suppose que ces échantillons n'ont pas atteint ce dernier stade d'oxydation, un enregistrement de l'intensité de l'oxydation relativement identique. Pour cette dernière hypothèse, au moins en première approximation, tous ces échantillons possèderaient vraisemblablement les mêmes précurseurs organiques et

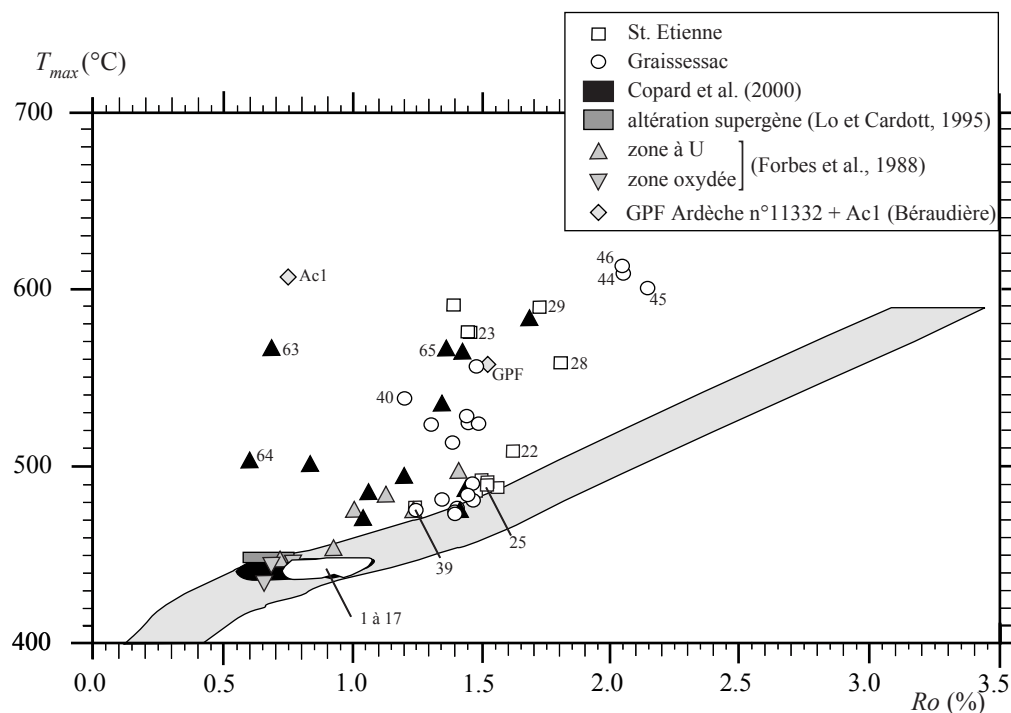
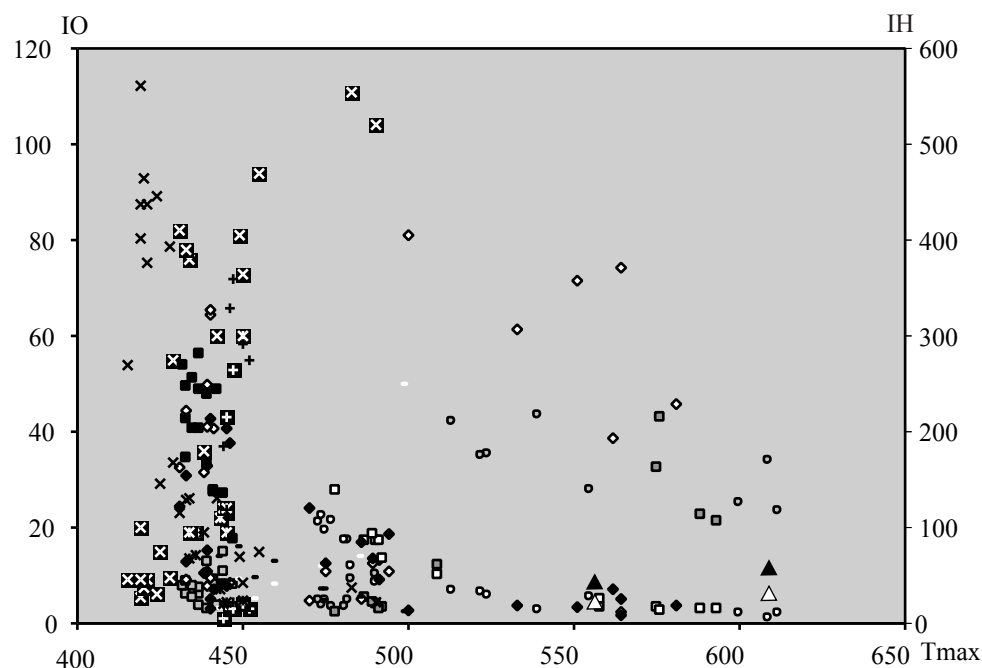


Figure V.10 : diagramme Ro / Tmax (emprunté à Teichmüller et Durand, 1983) présentant diverses données de la littérature



IH	IO
■	■ St Etienne (peu matures)
□	□ St Etienne (matures)
○	○ Graissessac
◇	◇ Copard et al. (2000)
+	+ Lo et Cardott (1995)
×	× Landais et al. (1984)
×	× z. ox.
·	· z. U.
▲	△ GPF n°11332 + Ac1 (Béraudière)

Figure V.11 : diagramme IH / IO / Tmax présentant diverses données de la littérature

ont donc la même composition chimique de départ. De plus, ils sont de même rang. Dans ces conditions un événement susceptible d'affecter leur composition chimique devrait toujours la modifier selon les mêmes réactions, aboutissant ainsi aux mêmes compositions chimiques et donc à des rapports atomiques équivalents. Ceci débouche sur l'important constat suivant : au cas où le phénomène impliqué dans l'altération de ces échantillon aurait revêtu un caractère hydrothermal, la relative uniformité de son empreinte implique qu'il devait aussi avoir eu un caractère globalement synchrone et isothermal.

Contrairement à ces charbons anomaux qui auraient enregistré un événement thermique (si on considère le T_{max} comme un paramètre de rang (II.1.1)) et oxydant (permettant l'augmentation de leur IORE6), les échantillons qui montrent une stricte anomalie positive du T_{max} , à l'instar de l'échantillon B1 (Tab. IV.1) et PN1 (Tab. V.1), n'auraient subi qu'une stricte contrainte thermique. Ce type d'anomalie pourrait être attribué à une différence de cinétique d'évolution du T_{max} et de R_o , parfois invoqués lorsque la MO a été soumise à des conditions thermiques extrêmes, par exemple lors de phénomènes intrusifs (Georges, 1992) ou de venues hydrothermales (Disnar et al., 1997). En effet, dans de telles conditions, le T_{max} semble évoluer plus rapidement que la réflectance. Bien que les deux exemples cités concernent des environnements particuliers qui n'ont pas lieu d'être envisagés pour nos deux échantillons, il est tout à fait concevable d'attendre les mêmes effets pour un régime thermique élevé. La forte thermicité du bassin de Bosmoreau ainsi que celle du secteur de Saint-Etienne dans lequel PN1 a été prélevé (IV.2.2), s'accorde avec cette hypothèse. De ce fait, un effet similaire aurait pu se produire dans le secteur Ouest de Graissessac (IV.2.2), dans lequel les échantillons Pa1, Cad1 et 2 ont été prélevés. Néanmoins, ces trois échantillons fortement matures, sont altérés et leur oxydation semble masquer les effets d'un tel gradient géothermique éventuel.

Si l'on considère l'hypothèse de venues de fluides chauds et comme celles évoquées par Copard et al. (2000), il est envisageable de déterminer le moment où ont dû se produire ces circulations. En effet, selon l'analyse du tableau V.1, et notamment des données des échantillons du secteur des Rieux (n°21 à 27; Fig. I.4), il apparaît que contrairement aux valeurs de T_{max} , il existe une relative stabilité de la réflectance - eu égard aux incertitudes de mesure concernant ce paramètre - ce qui implique donc un rang identique pour ces échantillons, stratigraphiquement très proches (i.e. homologues; Fig. I.5). Cette même constatation reste valable si l'on considère les échantillons homologues du compartiment Est de Graissessac notamment les échantillons RG1 et RG2 (Fig. I.2; Tab. V.1) et ceux de l'affleurement de l'Alzou (Se1 à Se6; Fig. I.3). Autrement dit, le fluide incriminé qui aurait donc *a priori* eu un rôle thermique et oxydant sans effet sur la réflectance, serait postérieur à l'acquisition du degré de maturité des échantillons enregistré par cette même réflectance. Aussi et compte tenu des considérations thermiques déjà traitées dans le chapitre II, ces fluides n'auraient vraisemblablement pu intervenir que durant un laps de temps géologique assez court, et plus précisément *a priori* durant l'Autunien supérieur (IV.5).

Il convient cependant de remarquer que le type d'anomalie associant l'IORE6 et le T_{max} , paraît n'affecter que des charbons très matures, i.e. situés vers le terme, voire au-delà de la fenêtre à huile pétrolière ($R_o > 1,25\%$). Cette sélectivité au niveau du rang, est confortée par les résultats des différents travaux antérieurs traitant de l'oxydation supergène (Lo et Cardott, 1995) ou syndiagénétique (Landais et al., 1984; Forbes et al., 1988) de charbons matures. En effet, ces travaux (Fig. V.10-11) ne montrent pas (ou très peu) de variation de T_{max} . A l'inverse, nos charbons anomaux très matures, qui eux montrent une augmentation du T_{max} n'auraient donc pas enregistré qu'une simple altération supergène ou syn-diagénétique (Fig. AII.7). Cependant, ce raisonnement est faussé par l'absence, à notre connaissance, d'étude

concernant l'évolution des paramètres RE et de la réflectance de charbons très matures lors d'une altération supergène. Il nous revient donc, ici, de tenter de combler cette lacune.

D'abord, il apparaît que même pour de forts taux d'oxydation, l'augmentation du T_{max} , et donc, le déplacement du sommet du pic S_2 observé sur les pyrogrammes, n'est pas qu'un simple artefact analytique, mais a bien une réalité physique (Fig. V.5b-6b). En outre, si l'on considère aussi les courbes d'émission du CO_2 tout au long de la pyrolyse des charbons anomaux (Fig. V.7), on voit que le maximum d'émission de ce composé, se produit à trop basse température pour que l'on puisse envisager un lien entre la décomposition des groupes fonctionnels oxygénés correspondants et les constituants hydrocarbonés responsables du T_{max} (et ce, même si l'on prend en compte l'existence d'un modeste décalage temporel, d'origine instrumentale, entre l'enregistrement des courbes S_2 et S_3).

L'augmentation des courbes S_3 suggère que l'oxydation tend à augmenter la proportion de fonctions susceptibles de libérer du CO (éthers, carbonyles; Georgakopoulos, 1984; Gerard-Zaugg, 1994). A titre d'hypothèse alternative, on peut aussi envisager que l'oxydation pourrait augmenter l'instabilité thermique des fonctions héritées, celles-ci libérant alors du CO à plus basse température durant la pyrolyse des charbons altérés que durant celle des charbons non altérés.

Cependant, ces diverses conclusions invoquent une forte participation des groupes fonctionnels du charbon à la production du CO_2 et du CO à des températures supérieures à celles définies par les bornes correspondant aux limites d'intégration de ces composés, soit 400 et 500°C respectivement. Autrement dit, ces limites analytiques entraînent une sous-estimation des $IOCO_2$ et $IOCO$ et par voie de conséquence aussi de l' $IORE_6$ qui intègre ces deux différents indices. La faiblesse de la réponse de l' $IORE_6$ par rapport à l'abondance réelle de fonctions oxygénées est bien soulignée par une confrontation de cet indice avec le rapport atomique O/C (Fig. V.12). En effet, la droite de corrélation ($IO = a(O/C) + b$) qui recoupe l'axe des abscisses suggère bien la présence d'oxygène lié, qui ne participe pas à l' $IORE_6$. La proportion de cet oxygène lié, par rapport à l'oxygène total, est d'autant plus importante que la pente de la droite est faible. De ce fait, nous avons donc calculé les pentes moyennes fournies par les charbons immatures, les charbons matures ainsi que celle correspondant aux échantillons de Landais et al. (1984) qui renferment des ponts éthers susceptibles, dans les cas d'oxydation extrême, de thermostabiliser la structure des MO. Les valeurs respectives des pentes pour les charbons immatures et les matures (dont on exclut deux valeurs à O/C aberrants), ainsi que pour les échantillons de Landais et al. (1984), sont respectivement de 340, 300 et 227. En d'autres termes, la proportion d'oxygène lié par rapport à l'oxygène total augmente avec le rang des charbons mais est anormalement forte lorsque l'on se réfère aux charbons de Landais et al. (1984). Ainsi, le processus d'altération, enregistré par les charbons anomaux, conduit à la néoformation de fonctions oxygénées a priori autres que des ponts oxygènes analogues à ceux des charbons examinés par Landais et al. (1984). Enfin, un constat similaire peut être établi pour l'hydrogène (Fig. V.13) : la proportion d'hydrogène de la MO qui n'est pas enregistrée dans l'IH, est d'autant plus forte que le charbon est de haut rang.

Au total, la libération de proportions notables d'effluents oxygénés à des températures de pyrolyse assez basses, s'accorde mal avec un éventuel accroissement de la thermostabilité des charbons anomaux grâce à des liaisons oxygénées comme des ponts éthers. Un mécanisme oxydatif de ce type (Landais et al., 1984) aurait pourtant semblé susceptible de provoquer une évolution du T_{max} telle celle que nous observons sur des charbons très matures.

Dans une autre perspective, si l'on considère maintenant les deux échantillons d'Argentat - peu matures, mais qui présentent les mêmes anomalies que les charbons de haut

rang – on est amené à envisager qu'une intense dégradation oxydative doit être susceptible de provoquer une augmentation du T_{max} de charbons de rang modeste. Ce constat s'ajoutant au fait que les anomalies caractérisées par des T_{max} élevés associés à de forts IORE6 affectent préférentiellement des charbons de haut rang, amène à formuler l'hypothèse plus générale suivante : l'élévation du T_{max} , en réponse à un phénomène oxydatif affecterait en fait tous les charbons, mais avec une sensibilité qui augmenterait avec leur rang.

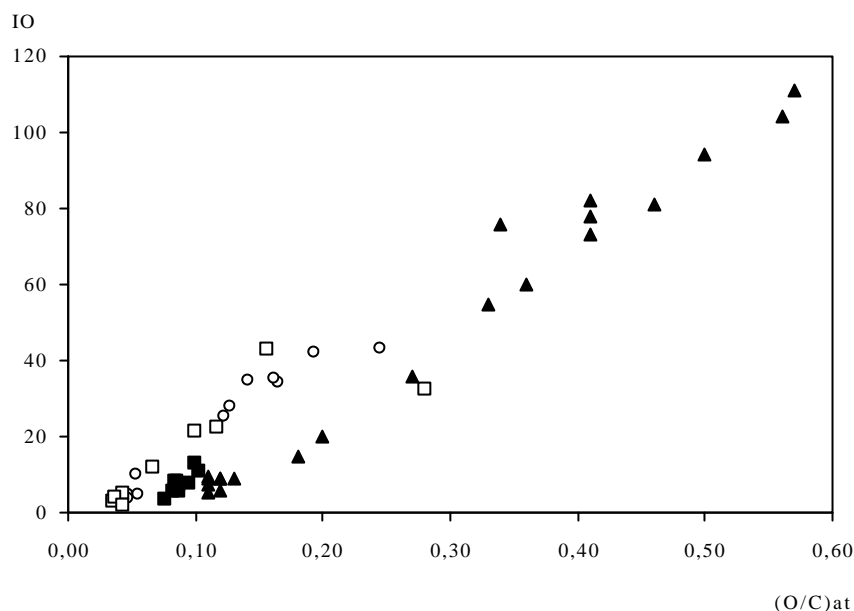


Figure V.12 : diagramme IO / (O/C) des échantillons de St. Etienne et de Graissessac
carrés noirs : St. Etienne peu matures – carrés blancs : St. Etienne matures
ronds blancs : Graissessac – triangles noirs : échantillons de Landais et al. (1984).

Les caractéristiques pétrographiques des charbons altérés qui avaient déjà précédemment été observées sur certains des échantillons étudiés par Copard et al. (2000), - échantillons A3 et A3' d'Argentat compris - avaient alors été attribuées à l'action de fluides chauds et oxydants. Cependant, les doutes exprimés par J. Koch (comm. pers. 2001) au vu de ces caractéristiques pétrographiques et de leurs fortes analogies avec celles provoquées par une simple oxydation supergène, nous ont amené à remettre en cause notre précédente hypothèse. En fait, comme cela est développé dans la section II.2.1.3, parmi les caractéristiques pétrographiques observées, les franges négatives sont attribuées à la formation d'acides humiques AH, produits ultimes des réactions d'oxydation, néoformés lors d'oxydation supergène ou expérimentale de basse température (Alpern et Maume, 1969; Van Krevelen, 1981; Marchioni, 1983; Ingram et Rimstidt, 1984; Mathews et Bustin, 1984; Bend et Kosloski, 1993). *A contrario*, les franges positives paraissent plus caractériser des phénomènes d'oxydation à haute température comme lors d'expériences d'oxydation artificielle (Alpern et Maume, 1969; Van Krevelen, 1981) ou lors de processus de combustion naturelle (Goodarzi, 1987). Enfin les autres traits caractéristiques des macéraux altérés tels que le développement de la porosité et l'accroissement du relief sont également des signes d'oxydation des MO (Marchioni, 1983; Ingram et Rimstidt, 1984).

Que ce soit dans le cas présent sur les charbons de Saint-Etienne ou de Graissessac ou bien sur les échantillons précédemment étudiés par Copard et al. (2000), aucune frange d'altération positive n'a jamais été constatée. En outre, la micro-porosité, fréquemment constatée sur les échantillons anomaux, se différencie de celle que génère une action thermique brutale comme celle qu'engendrent les intrusions plutoniques et qui se traduisent

plutôt par le développement de vacuoles de dévolatilisation (Bostick et Clayton, 1986; Goodarzi et Cameron, 1990).

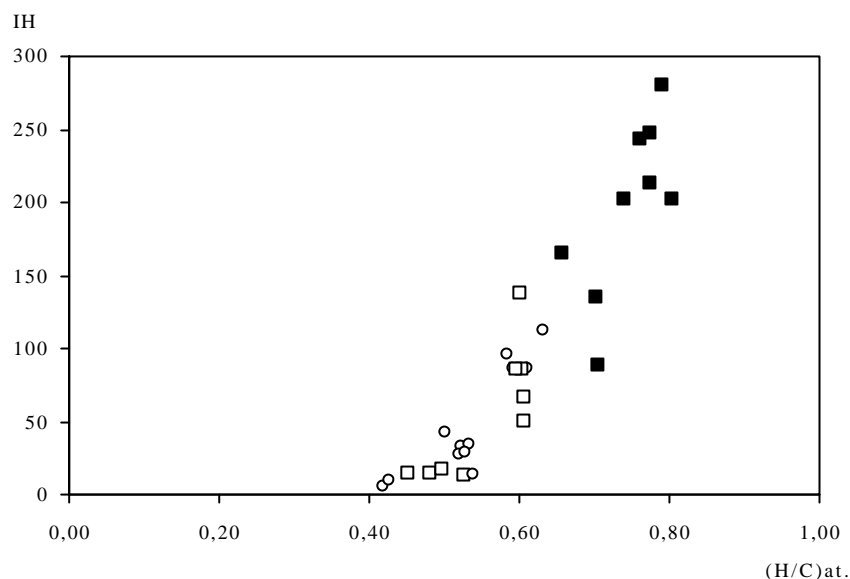


Figure V.13 : diagramme $IH / (H/C)$ des échantillons de St. Etienne et de Graissessac
carrés noirs : St. Etienne peu mature – carrés blancs : St. Etienne matures
ronds blancs : Graissessac.

Au total, l'ensemble des critères optiques observés, notamment sur les telocollinites et desmocollinites, suggère nettement l'influence d'une oxydation favorisant ultimement la genèse de composés humiques. D'après les données de la littérature citée ci-dessus, ces composés humiques néoformés se formeraient plutôt à basse température, notamment lors d'une altération supergène.

Si on exclut Se3, l'ensemble des échantillons anomaux présentent des teneurs en MV anormalement fortes, ce qui s'accorde avec une stricte oxydation de la MO (Alpern et Maume, 1969; Fredericks et al., 1983; Marchioni, 1983; Mathews et Bustin, 1984; Iglesias et al., 1998). Cependant, le nuage de points représenté sur la figure V.14, confrontant les teneurs en MV avec les rapports atomiques O/C, montre que la corrélation entre l'intensité de l'oxydation et l'augmentation des teneurs en MV n'est pas si évidente, y compris pour les échantillons ayant fait l'objet d'études antérieures sur l'oxydation naturelle, comme celles de Fredericks et al. (1983) et Mathews et Bustin (1984). Dans le détail, les résultats de ces deux études montrent que l'oxydation provoque une chute des teneurs en MV suivie d'une forte augmentation, ce qu'ont par ailleurs aussi observé Kruszewska et Du Cann (1996) lors d'une expérience artificielle d'oxydation supergène (II.2.1.1). Dans notre cas, la dispersion géographique des échantillons est peut être une des causes possibles de cette grande variabilité des teneurs en MV.

L'état oxydé de la MO est aussi caractérisé par les taux d'humidité élevés que présentent des charbons altérés (Fredericks et al., 1983; Iglesias et al., 1998), ce que souligne aussi la bonne corrélation observée entre ce taux et le rapport atomique O/C (Fig. V.15). En revanche, et c'est, *a priori* assez évident, l'oxydation artificielle réalisée sous un flux d'air sec, et les processus d'intrusion magmatique ne provoquent aucune augmentation du taux d'humidité.

Il semble donc clairement admis que les paramètres industriels mesurés sur nos échantillons présentant des T_{max} élevés et de forts IORE6, reflètent ici un processus qui

s'apparenterait à une altération oxydative effective. De plus et comme l'ont montré Alpern et Maume (1969) pour certains charbons du Carbonifère de Meisseix (situé le long du Sillon Houiller), l'oxydation naturelle de charbons matures prélevés à l'affleurement, tend à augmenter également les teneurs en MV. En d'autres termes, si circulations de fluides chauds et oxydants il y a eu (Copard et al., 2000), l'action de ces fluides ne se différencie en fait pas, de celle provoquée par une simple altération supergène.

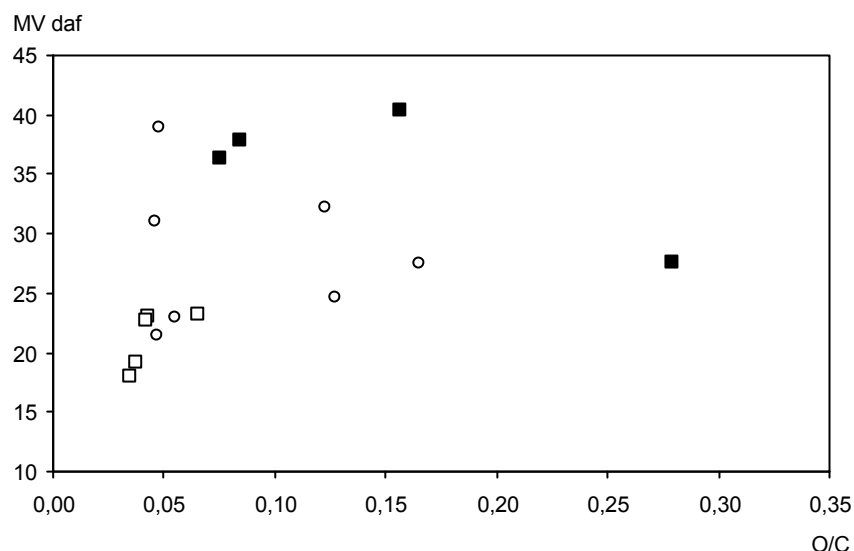


Figure V.14 : diagramme O/C / (teneur en MV) des échantillons de St. Etienne et de Graissessac. voir figure ci-dessous pour les légendes

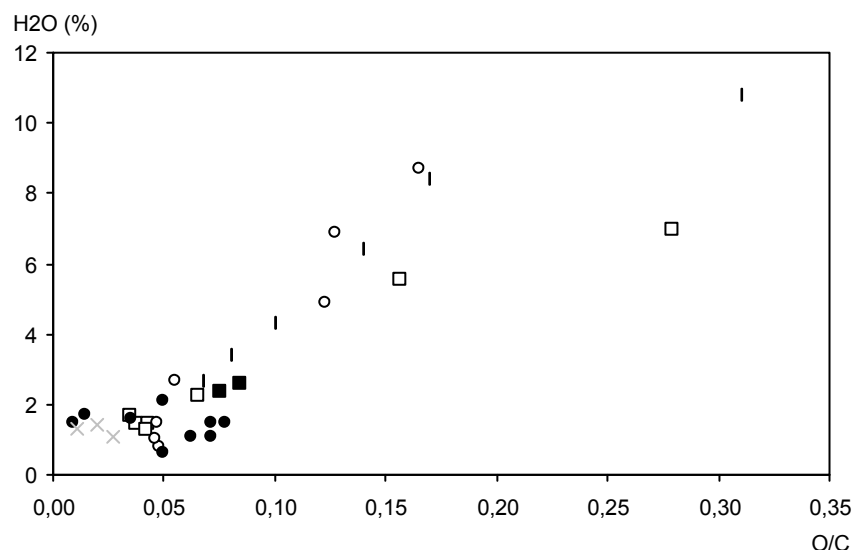


Figure V.15 : diagramme O/C / (taux d'humidité (H_2O)) des échantillons de St. Etienne et de Graissessac.

carrés noirs : St. Etienne peu matures – carrés blancs : St. Etienne matures
ronds blancs : Graissessac – losanges blancs : échantillons de charbons soumis à une altération supergène (Fredericks et al., 1983) – ronds noirs : échantillons de charbons affectés par un dyke (Goodarzi et Cameron, 1990).

Ainsi, sur la foi des divers paramètres géochimiques et pétrographiques fondamentaux considérés, il n'apparaît pas de différence significative entre les divers échantillons de charbons altérés de St Etienne et de Graissessac ici considérés et ceux précédemment étudiés par Copard et al. (2000). De plus, à l'exception du T_{max} (et du IH) évoqué ci-après, le processus d'altération étudié paraît s'apparenter à une simple altération supergène, avec notamment la formation de groupes fonctionnels thermolabiles et vraisemblablement d'acides humiques dans les stades les plus extrêmes.

Enfin, diverses observations nous ont amenés à envisager que, contrairement à ce que suggèrent les données de la littérature actuelle, tous les charbons pourraient montrer une élévation du T_{max} , en réponse à un phénomène oxydatif mais avec une sensibilité qui augmenterait avec leur rang.

V.12 Evolution de la MO lors d'une altération thermique stricte

Les résultats présentés ci-après concernent les effets d'une stricte altération thermique sur la MO. Ces données concernent d'une part un échantillon du programme GPF Ardèche qui s'avère hydrothermalisé et d'autre part, des échantillons prélevés à proximité ou au contact de la volcanite de la Béraudière. Les données de géochimie globale sont reportées dans le tableau V.2 et les clichés de la planche IV.1 (b, c, d, e, f, et g) illustrent les échantillons.

série AC		paramètres de la pyrolyse RE6						
échantillons	Ro (%)	position (m)	Tmax (°C)	IH	COT	IO CO	IO CO2	IO RE6
1	0,75*	0,5	608	50,3	5,21	2,7	8,6	8
2	nc	2,6	461	26,8	2,98	25,2	32,6	63
3	nc	6	448	13,7	1,97	15,7	137,1	278
4	nc	6,45	462	12,9	3,19	32,6	126,6	321
5	nc	6,75	453	46,3	1,75	2,3	26,9	21
6	nc	7,3	456	40,0	1,75	2,3	21,7	17
7	nc	7,8	460	36,9	1,49	5,4	28,9	24
8	nc	8,4	453	40,5	1,26	1,6	16,7	14
9	nc	8,85	464	33,6	1,13	4,4	20,4	17
10	nc	10	463	26,3	1,14	7,9	23,7	22
11	nc	10,3	471	38,0	1,79	5,6	19,0	16
12	nc	10,8	466	34,2	1,11	5,4	20,7	18
13	nc	11,15	476	31,9	2,76	2,5	9,8	9
14	nc	11,7	491	33,6	1,52	4,6	19,1	17
15	nc	13,2	512	27,4	1,06	7,5	26,4	23
16	0,78	14	458	78,4	76,56	8,1	17,3	18
17	nc	14,8	444	66,4	7,43	7,4	17,4	16
Ardèche GPF								
n°11332	1,52	1378	557	32	4,56	2	7	6

Tableau V.2 : valeurs des paramètres RE6 et de réflectance des échantillons de la série Ac(n) (Fig. I.6) et de l'échantillon provenant du forage BA1 du programme GPF Ardèche

1) L'échantillon du programme GPF – sondage de Balazuc

Il s'agit de l'échantillon 11332 prélevé dans le Rhétien à 1378m de profondeur. Ce niveau est dominé par des argiles dolomitiques dans lesquelles un claste de charbon a été extrait (Disnar et al., 1997).

Si on se réfère à la figure V.10 représentant le diagramme Ro / T_{max} , cet échantillon se place au-dessus de la bande de corrélation de ces deux paramètres, ce qui suggère qu'il a pu enregistrer un événement strictement thermique comme l'atteste son faible degré d'oxygénation. La stricte anomalie de rang que manifeste cet échantillon, à l'instar de ce qui s'observe aussi à Saint-Etienne (PN1) et à Bosmoreau-les-Mines (B1) suggère bien que ces trois charbons n'ont enregistré qu'un événement thermique. La mise en évidence, au sein de l'échantillon rhétien de Balazuc, de sulfures (arsénopyrites probables) par microscopie optique (Pl. IV.1d), conforte effectivement bien l'idée qu'il ait enregistré un événement hydrothermal, non oxydant.

2) La volcanite de la Béraudière

La figure V.16 montre l'évolution des paramètres du RE6 en fonction de la lithologie de l'affleurement. Nous n'évoquons ici que la signification des paramètres caractéristiques des MO dispersées des échantillons et notamment de celles prélevées dans la volcanite (Ac1).

Hormis l'échantillon Ac1 qui sera traité par la suite, les $IOCO_2$, $IOCO$ et IH des échantillons expriment divers degrés d'oxydation vraisemblablement dus à une altération supergène. Celle-ci paraît avoir été plus intense au niveau des passages de faciès ou à proximité d'accidents tectoniques (Ac2; Ac4). Si l'on exclut l'échantillon de charbon Ac16, les échantillons présentent des valeurs de COT modestes comprises entre 1,06 et 7,43% et des T_{max} qui restent relativement homogènes, proches de 450°C. Pour des raisons inconnues, on note toutefois un accroissement non négligeable des valeurs de ce paramètre depuis Ac10 et jusqu'avant la discontinuité qui se situe au-dessus de l'échantillon Ac16, sans que l'on n'observe aucune évolution significative des IO et IH .

L'intérêt de cette coupe réside essentiellement dans la situation de l'échantillon Ac1, prélevé au cœur de la volcanite. D'emblée, on note une très forte valeur du T_{max} accompagnée de valeurs d' IH , d' $IOCO_2$ et $IOCO$ modestes. La pauvreté des échantillons en COT n'a pas permis de mesurer la réflectance selon le protocole habituel décrit dans le chapitre III.1.1. Cependant, quelques mesures ont pu être effectuées et la valeur moyenne est de l'ordre de 0,75%. Autrement dit, si nous plaçons cet échantillon dans un diagramme Ro / T_{max} (Fig. V.10), il apparaît au-dessus de la bande de corrélation et se rapproche des échantillons anomaux A3 et A3' d'Argentat. Cependant, son faible IO n'autorise en aucun cas d'envisager qu'il ait enregistré une venue de fluides oxydants comme cela a précédemment été envisagé pour d'autres échantillons.

Cet échantillon a donc *a priori* bien des caractéristiques analogues à celles de l'échantillon du programme GPF ainsi qu'à celles des échantillons B1 et PN1 de Bosmoreau-les-Mines et de Saint-Etienne. Les résultats acquis suggèrent que la température des matériaux volcaniques devait être relativement élevée au moment où elle a affecté le claste organique de l'échantillon Ac1.

Au total l'analyse des échantillons n°11332 du programme GPF et AC1 de la coupe de Béraudière, a révélé une évolution commune de l'ensemble des paramètres géochimiques et optiques de la MO. Dans le détail, ils sont caractérisés par de faibles IH et IO , des valeurs anormalement fortes de T_{max} et une réflectance modeste, au moins en valeur relative. Cette

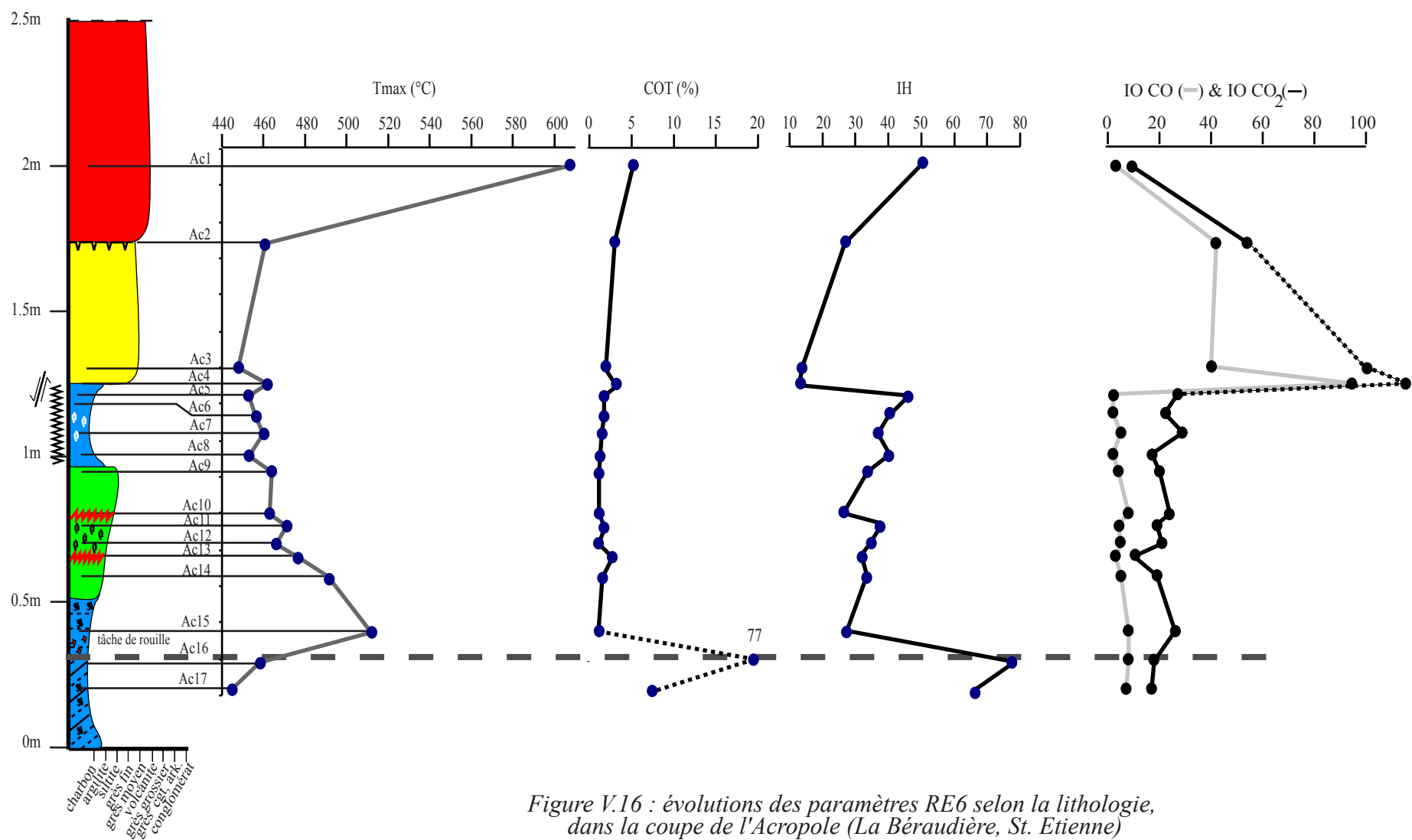


Figure V.16 : évolutions des paramètres RE6 selon la lithologie, dans la coupe de l'Acropole (La Béraudière, St. Etienne)

faible réflectance peut s'expliquer par la difficulté qu'aurait la MO à enregistrer ce type d'événement thermique, très vraisemblablement rapide et brutal. L'analogie entre les caractéristiques géochimiques de ces échantillons avec PN1 et B1 de Saint-Etienne et de Bosmoreau, conduit à admettre qu'ils ont tous trois enregistré un phénomène thermique intense (d'origine hydrothermale ou autre). Ce processus peut être tenu pour responsable de la modification de ces paramètres et notamment de la stricte anomalie positive du T_{max} .

V.1.3 Réalité de l'évènement hydrothermal

Compte tenu de ce qui précède, les strictes anomalies positives de T_{max} , apparaissent, de toute évidence, liées à des phénomènes thermiques très intenses qui peuvent être d'origine intrusive, hydrothermale et géothermique.

L'étude de charbons de St Etienne et de Graissessac nous a amenés à démontrer l'existence d'une anomalie positive de T_{max} associée à de forts IORE6. Ces caractéristiques apparaissent similaires à celles préalablement observées (Copard et al., 2000), attribuées, en première hypothèse, à des circulations de fluides chauds et oxydants d'âge Autunien supérieur. A l'exception des charbons d'Argentat, peu matures, mais très altérés, ces anomalies ne se rencontrent que chez des échantillons très matures situés au-delà de la fenêtre à huile ($Ro > 1,25\%$). Néanmoins, à l'exception des T_{max} élevés, la totalité des autres paramètres analysés suggère une simple oxydation. Ce constat, auquel s'ajoutent d'autres arguments d'ordre bibliographique – notamment l'absence de travaux antérieurs sur l'altération supergène de charbons très matures – contrarie fortement l'hypothèse de circulation de fluides chauds et oxydant préalablement énoncée. De ce fait, rien ne nous contraint à ne pas supposer que cette augmentation de T_{max} ne soit pas due à une stricte oxydation s'étant effectuée à température modeste. En pareil cas, et comme cela a été formulé ci-dessus, on peut envisager un effet de rang en ce qui concerne l'évolution du T_{max} , celle-ci pouvant être d'autant plus importante que le rang des charbons est élevé et que l'intensité de l'oxydation est forte (mesurable avec les IORE6). *A contrario*, et à l'instar des échantillons d'Argentat, pour des charbons peu matures, l'élévation de T_{max} ne se produirait qu'en cas d'oxydation extrême.

En outre, il paraît assez peu vraisemblable qu'un processus hydrothermal ait pu affecter de la même façon des charbons provenant d'une large aire de répartition géographique.

L'analyse des courbes de la pyrolyse RE6 souligne que cette altération paraît de toute évidence oxydante. Son action réside essentiellement en l'addition de nouvelles fonctions oxygénées thermolabiles qui libèrent du CO_2 et/ou du CO et qui ne peuvent être tenues pour responsables de l'élévation du T_{max} . Pour le CO_2 , les fonctions chimiques incriminées seraient des acides carboxyliques, des esters voir des alcools; pour le CO, des carbonyles, phénols et éthers (Georgakopoulos, 1984; Gerard-Zaugg, 1994). Un autre argument est fourni par l'identité de la quantité d'oxygène lié que possèdent les charbons anomaliques par rapport à leur(s) homologue(s) non altéré(s). En effet, ceci amène à exclure des liaisons stables comme des ponts éthers responsables de l'accroissement du T_{max} . De plus, de tels groupes oxygénés devraient fortement augmenter le rapport O/C sans modifier l'IORE6. Enfin, sur la base de l'homogénéité de leurs rapports H/C, les charbons oxydés pourraient se situer dans la dernière étape des réactions d'oxydation caractérisée par un simple gain en oxygène comme l'ont montré Van Krevelen (1981) et Joseph et Oberlin (1983).

En définitive et comme cela a déjà été formulé, le rejet, au profit d'une simple oxydation, d'une hypothèse mettant en jeu des circulations chaudes et oxydantes comme

responsable de l'altération des charbons étudiés, paraît justifié par tout un ensemble de facteurs.

V.2 Vers une altération strictement oxydative

Les indices d'oxydation définis précédemment nous ont conduit à tenter d'identifier les groupes fonctionnels effectivement responsables de l'élévation des IO, voire les modifications structurales qui accompagnent les changements des autres paramètres géochimiques tels que ceux issus de la pyrolyse RE6. L'objectif ultime de cette approche est de tenter de préciser les conditions dans lesquelles s'est produite l'oxydation des échantillons anormaux matures. Les techniques mises en œuvre ont été d'une part la Diffraction des Rayons X (DRX; III.4.2) et la micro-spectroscopie IR à Transformée de Fourier (micro-IRTF; III.4.1) ainsi qu'une extraction alcaline permettant la caractérisation des Acides Humiques Totaux (AHT) néoformés au cours de l'oxydation (III.5.1). Enfin, dans la mesure du possible, une comparaison sera faite avec des données antérieures, notamment avec celles des échantillons précédemment étudiés par Copard et al. (2000).

V.2.1 Structure des charbons¹

1) Structure

Certains échantillons matures oxydés ainsi que leurs charbons de référence, ont été analysés en DRX après avoir subi une déminéralisation avec un mélange HCl-HF. Il s'agit des échantillons G42 et G51 de Saint-Etienne et des échantillons Se2, Se5, RG1 et RG2 de Graissessac.

Cette méthode fournit différents indices structuraux du squelette aromatique des charbons, notamment en ce qui concerne les "unités structurales de bases" USB, à savoir (1) la distance (d_{002}) entre leurs feuillets aromatiques constitutifs (ou "graphènes"), (2) l'épaisseur de ces unités (L_c) dont découle (3) le nombre de plans aromatiques parallèles (N). Enfin, pour des charbons possédant un degré d'organisation plus important, l'extension latérale (4) de ces feuillets peut être estimée (L_a). Ainsi, en théorie, l'évolution du signal DRX de charbons de maturité croissante, indique que le pic correspondant au paramètre d_{002} se déplace vers de plus grands angles de Bragg indiquant la diminution du paramètre d_{002} (Van Krevelen, 1981; Ragot, 1979; III.4.2). Entre outre, ce pic a tendance s'affiner ce qui traduit une augmentation d'une part, du degré de cristallinité et d'autre part, de la participation du nombre de feuillets dans les USB, ce qui implique une augmentation des paramètres N et L_c (III.4.2). Dans notre cas, les charbons analysés ne sont pas assez matures et n'autorisent pas le calcul de l'extension latérale des feuillets qui ne peut être envisagé qu'à partir des anthracites. En revanche les valeurs des trois premiers paramètres qui ont pu être calculées graphiquement à partir du protocole donné en annexe III.4.2, sont reportées dans le tableau V.3.

¹ Le lecteur peut se référer au chapitre II traitant de l'ensemble des méthodes d'études et notamment celles concernant la micro-FTIR dans laquelle la méthode de traitements des spectres est développée.

échantillon	d_{002} (Å)	L_c (Å)	N
G51	3,53	22,347	6 à 7
G42	3,51	15,440	4 à 5
RG1	3,50	20,649	5 à 6
RG2	3,49	14,863	4 à 5
Se5	3,53	20,369	5 à 6
Se2	3,51	15,191	4 à 5

Tableau V.3 : paramètres structuraux des charbons mesurés à partir de la DRX

La fiabilité des valeurs du paramètre d_{002} s'appuie sur la confrontation entre nos données avec celles de vitrains étudiés par Hirsch (1954; dans Van Krevelen, 1981), dans un diagramme croisant ce paramètre avec le Corg (Fig. V.17). Les charbons non anomaliques se situent à proximité de la droite de corrélation définie par les vitrains. L'éloignement des points caractérisant les charbons anomaliques, peut être dû, d'une part, à la perte de carbone occasionnée par l'altération qu'ils ont subie (Tab. V.1) et d'autre part, à la nature même de l'échantillon de départ (charbon massif ou non).

L'analyse de ce tableau révèle que le processus affectant les échantillons anomaliques ne modifie pas la distance entre les feuillets des USB. En revanche, son action porterait surtout sur l'épaisseur de ces unités liée au nombre de feuillets aromatiques mis en jeu. En effet, les échantillons altérés présentent systématiquement des pics correspondant à la réflexion d_{002} beaucoup plus larges que ceux de leur référence non altérée (Fig. AIII.6), ce qui entraîne une diminution du paramètre L_c . Ceci implique une diminution du nombre de feuillets aromatiques qui contribuent à l'édification des USB.

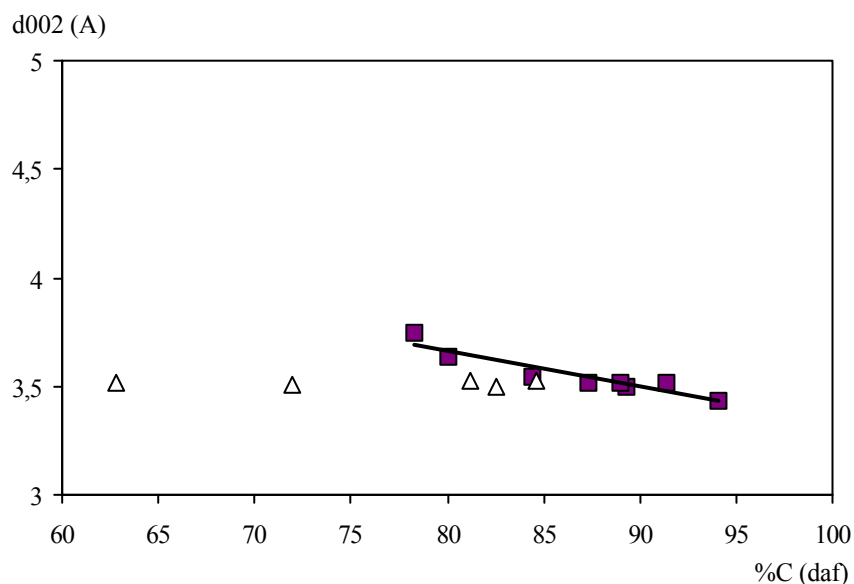


Figure V.17 : diagramme d_{002} / Corg. des échantillons analysés en DRX (triangles blancs) comparés aux différents vitrains de Hirsch (1954) (carrés noirs).

V.2.2. Modifications apportées par l'altération sur les groupes fonctionnels¹

1) Protocole opératoire

Les modifications chimiques engendrées par le processus responsable des anomalies ont été examinées plus en détail grâce à la micro-IRTF dont le protocole est donné dans la section III.4.1. L'assignation des pics, tirée d'une synthèse bibliographique, est reportée en annexe (Tab. AIII.3a,b). On se focalisera notamment sur les échantillons anomaux G43, Se2 et RG2 comparés à leurs échantillons de référence respectifs G51, Se5 et RG1. Enfin d'autres échantillons mentionnés en annexe, ont été étudiés (Tab. AIII.1).

En plus de cette étude spectroscopique, une extraction alcaline, (voir protocole III.5.1), a été réalisée sur certains échantillons déminéralisés (nommés POM; Tab. AIII.1). Cette opération a été réalisée afin d'identifier la présence d'acides humiques totaux "AHT" néoformés durant l'altération. Par souci de comparaison entre l'oxydation supergène observée sur des échantillons immatures et l'altération oxydative initialement supposée d'origine thermique des échantillons très matures, nous avons également fait subir ce même protocole à deux échantillons du Déro de Rodez, peu matures : Ber2 (oxydé) et Ga1 (non oxydé; Tab. IV.1). Les résidus de l'attaque basique, ramenés à pH légèrement acide, sont désignés comme suit : "nom de l'échantillon" + RES (exemple : G42 RES). Un titrage en retour de la solution basique a permis la précipitation d'AH, ceux-ci sont désignés comme suit : "nom de l'échantillon" + AH (exemple G42 AH). Les triplets d'échantillons (POM+RES+AH) ont ensuite été pyrolysés au RE6.

Enfin un protocole similaire a été appliqué à l'échantillon G43 POM, à la différence près que c'est ici le résidu solide de l'attaque basique qui a subi un titrage en retour par de l'acide sulfurique, suivi par un lavage jusqu'à un pH égal à 5,6. Dans ce cas, le résidu sodique est appelé G43 NaOH et son équivalent neutre G43 H₂SO₄. Ainsi, le résidu qui a subi le titrage en retour contient donc les mêmes entités chimiques que celles qui constituent le résidu NaOH mais ramenées à pH neutre. Ces trois échantillons ont été analysés en micro-IRTF et ont également subi une pyrolyse RE6.

2) Spectres micro-IRTF et analyses RE6

Il s'agit ici d'observer les différences entre les signatures spectrales des charbons anomaux avec celles de leur référence. L'intégration des surfaces de pics micro-IRTF de vallée à vallée a permis l'obtention de rapports de surfaces de pics qui ont été ensuite confrontés avec les paramètres issus de la pyrolyse RE6.

La comparaison des spectres micro-IRTF des charbons anomaux avec leurs références respectives, (Fig. V.18a, b, c) met en évidence l'augmentation de l'intensité de la bande d'élongation $\nu_{C=O}$ à $\sim 1710-1700\text{ cm}^{-1}$ (acide carboxylique, carbonyle cétonique). Simultanément, on observe aussi une augmentation du massif recouvrant l'intervalle $1270-1100\text{ cm}^{-1}$ qui provient des liaisons C-O (éthers, esters, alcools et CO des COOH principalement), ainsi que du massif situé vers $3400-3200\text{ cm}^{-1}$ dû aux groupements

¹ Cette section a fait, l'objet, en partie, de la rédaction d'un rapport sous les auspices du GDR-FORPRO (Copard et Disnar, 2001).

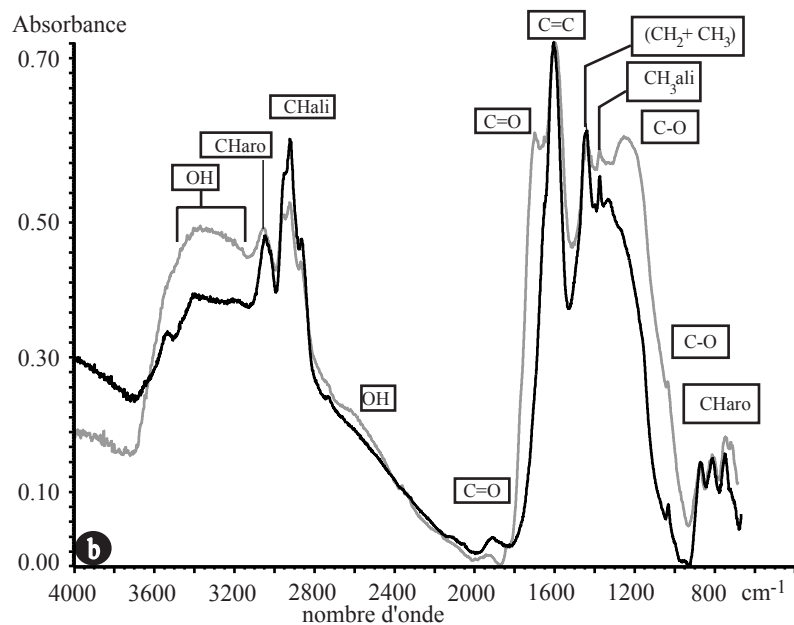
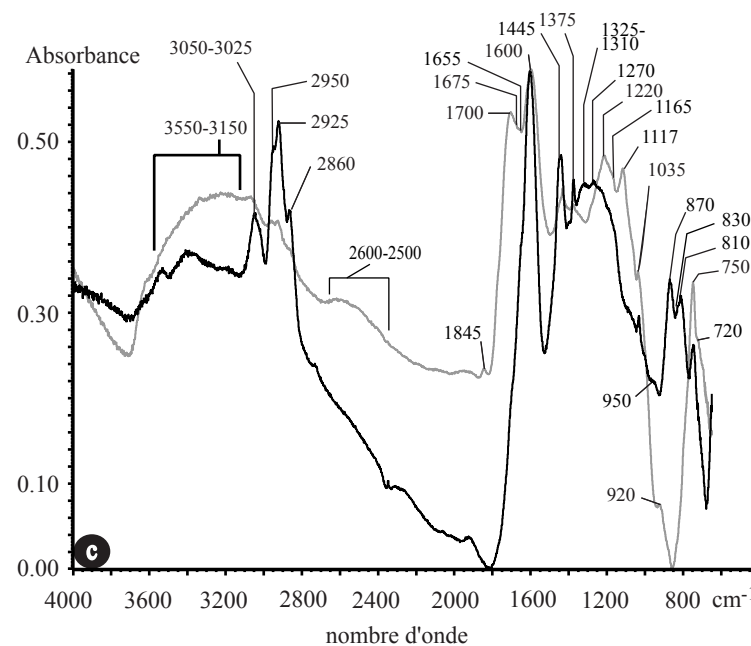
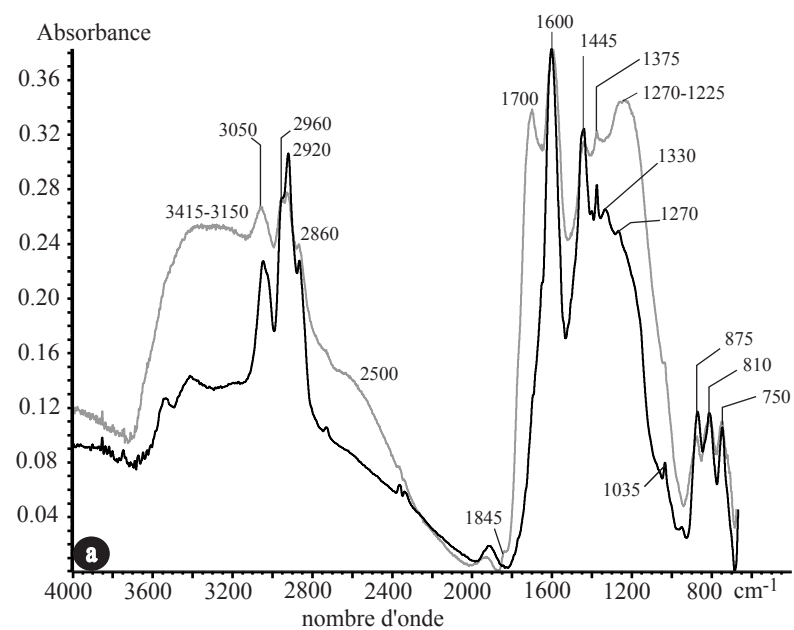


Figure V.18 : comparaison des spectres micro-IRTF des échantillons anomaux (gris) et leurs références (noir)
la figure b donne la désignation des principaux pics mentionnés sur les figures a et c.

a G43 et G51

b Se2 et Se5

c RG2 et RG1

hydroxylés (acides et alcooliques). En revanche, on observe une diminution de l'intensité des pics due aux vibrations des CH_{ali} vers $2950\text{-}2920$ et 1375 cm^{-1} , ainsi que celle liée aux v CH_{aro} vers 3050 cm^{-1} . Cependant, celles attribuées aux $\gamma\text{CH}_{\text{aro}}$ vers $900 / 710\text{ cm}^{-1}$, ne semblent pas être réellement affectées. Enfin, un massif dont l'apex est proche de 2500 cm^{-1} , qui correspondrait aux OH des COOH (Landais et al., 1984), semble caractéristique des échantillons anomaux. Les spectres des charbons anomaux se ressemblent donc apparemment tous, en tout point.

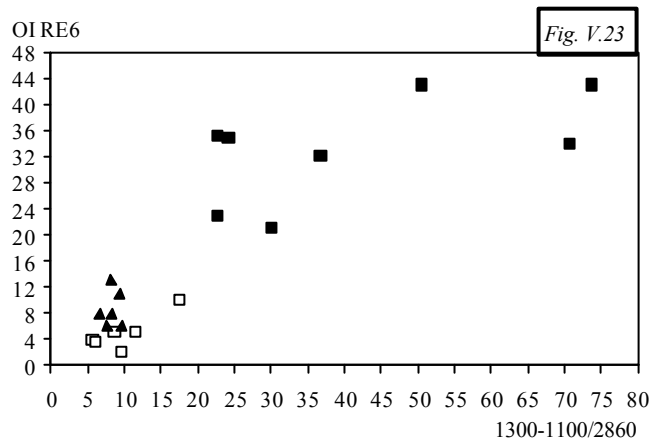
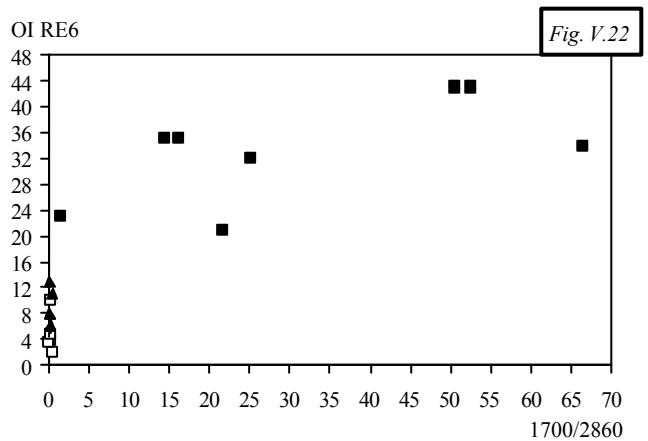
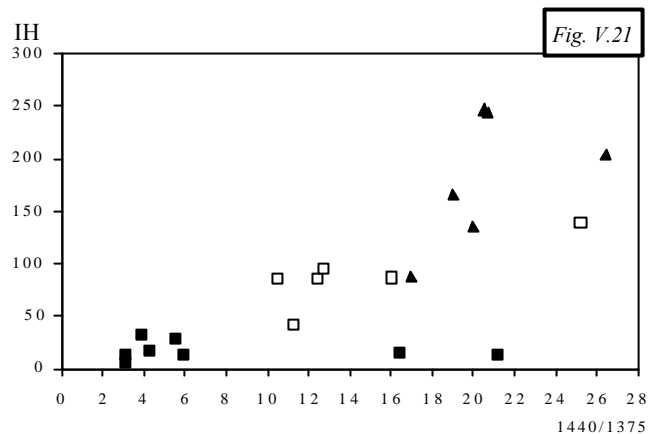
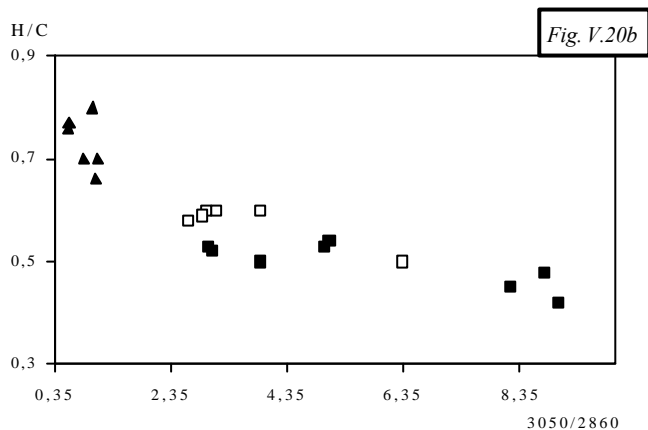
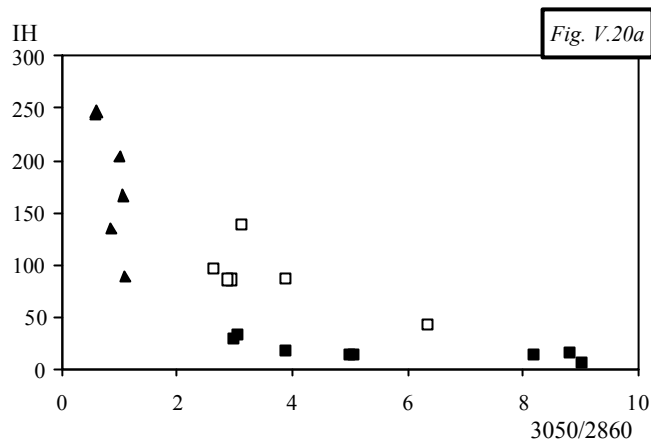
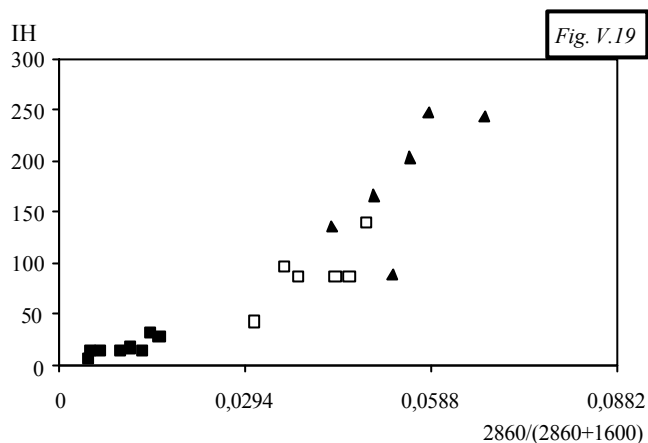
D'une manière classique, l'IH se corrèle avec le rapport IRTF $2860 / (2860+1600)$, qui caractérise le degré d'hydrogénation des MO (Kister et al., 1993; Landais, 1995; Fig. V.19). La confrontation de ces deux paramètres souligne non seulement les effets d'une stricte augmentation de maturité (observée entre les charbons matures non anomaux et les charbons moins matures de Saint-Etienne), mais atteste aussi de l'attaque préférentielle de la fraction aliphatique par l'oxygène.

Conformément à ce qui précède, et de manière classique, la confrontation du rapport des surfaces des pics vCH_{aro} et vCH_{ali} ($3050/2860\text{ cm}^{-1}$) avec l'IH (Fig. V.20a) suggère que l'augmentation du degré de maturité de la MO s'accompagne d'une diminution des CH_{ali} et corrélativement, d'une augmentation relative des CH_{aro} . Ceci s'observe notamment entre les charbons peu matures, non oxydés, et les charbons de rang plus élevé qui ne présentent pas des signes d'altération. L'évolution du rapport $\text{vCH}_{\text{aro}}/\text{vCH}_{\text{ali}}$, entre les échantillons anomaux et leur référence, se développe selon deux stades bien définis dans le diagramme de la figure V.20a:

- le rapport reste tout d'abord globalement constant, ce qui définit vraisemblablement les premiers stades de l'oxydation;
- dans un second temps, on observe une augmentation d'allure exponentielle du rapport $\text{vCH}_{\text{aro}}/\text{vCH}_{\text{ali}}$ qui semble souligner l'accroissement du degré d'oxydation.

A contrario, l'évolution du rapport atomique H/C des charbons de haut rang montre une évolution quasi-monotone qui ne permet pas de confirmer précisément les différents stades remarqués ci-dessus (Fig. V.20b). Toutefois, pour les charbons matures non oxydés, on note une légère variation de ce rapport micro-IRTF avec des H/C constants tandis que les charbons anomaux présentent, d'une part, un H/C relativement constant, et inférieur à celui des charbons non altérés, et d'autre part, une forte augmentation du rapport micro-IRTF $\text{CH}_{\text{aro}}/\text{CH}_{\text{ali}}$. Ceci impliquerait, en première approximation, une simple consommation des CH_{ali} en épargnant les CH_{aro} ou une consommation plus rapide de la fraction aliphatique que celle de la fraction aromatique. Enfin et hormis les échantillons anomaux SCM3 et G83, le rapport $(\delta(\text{CH}_2 + \text{CH}_3) / \delta\text{CH}_2)$; Landais et Rochdi, 1995) est proportionnel à l'IH (Fig. V.21) ce qui suggère bien l'attaque préférentielle des longues chaînes aliphatiques lors de l'altération.

Si l'on considère maintenant l'IORE6, l'augmentation de cet indice sans élévation du rapport $\text{C=O}/\text{CH}_{\text{ali}}$ (Fig. V.22) caractériserait les premiers stades de l'oxydation. Ensuite, une augmentation conjointe de ces deux paramètres marquerait des stades plus avancés de l'oxydation. En revanche, la figure V.23, qui oppose l'IORE6 et le rapport $\text{C-O}/\text{CH}_{\text{ali}}$ souligne une assez bonne relation linéaire entre ces deux paramètres et ne met pas en évidence de seuil d'oxydation comme cela semblait le cas dans le diagramme précédent. Toutefois, on note une certaine stabilité du rapport $\text{C-O}/\text{CH}_{\text{ali}}$ avec une faible progression de l'IORE6, pour les échantillons les moins matures ainsi que ceux dits de référence; nous reviendrons sur ce point ultérieurement.



Echantillons de St. Etienne et de Graissessac analysés en micro-IRTF :
triangles noirs : échantillons peu matures – carrés blancs : échantillons matures non altérés
carrés noirs : échantillons matures altérés.

Figure V.19 : diagramme IH / rapport micro-IRTF (2860/(2860+1600)).

Figure V.20a et b : diagramme IH(a) (H/C)(b) / rapport micro-IRTF (3050/2860).

Figure V.21 : diagramme IH / rapport micro-IRTF (1440/1375).

Figure V.22 : diagramme IORE6 / rapport micro-IRTF (1700/2860).

Figure V.23 : diagramme IORE6 / rapport micro-IRTF ((1300-1100)/2860).

Il est à noter qu'il n'a pas été possible d'établir de corrélation entre la réflectance et un éventuel rapport d'aromaticité impliquant les C=C des noyaux aromatiques (1600 cm^{-1}), de même qu'entre les $\gamma\text{CH}_{\text{aro}}$, compris entre 900 et 710 cm^{-1} et la fraction aliphatique (Kister et al., 1993). En revanche le T_{max} des échantillons anomaux se corrélant avec l'IORE6, il peut donc l'être avec les rapports micro-IRTF impliquant les groupes fonctionnels oxygénés.

3) Extraction alcaline de l'échantillon anormal G43 POM

Par rapport à l'échantillon initial, le résidu de l'échantillon G43 attaqué à la soude (G43NaOH) montre les différences significatives suivantes (Fig. V.24) : (1) une forte diminution de l'intensité de la bande à 1700 cm^{-1} , (2) une forte augmentation de l'intensité des bandes culminant à 1575 et 1375 cm^{-1} qui caractérisent respectivement les C=O et C-O des carboxylates (COO^-); (3) une diminution de l'intensité du massif situé vers $1270\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$, imputable aux liaisons C-O acides et (4) la disparition du léger épaulement de la bande à 1770 cm^{-1} attribuée aux esters (non visible à l'échelle de la figure V.24). Enfin, le massif lié aux hydroxyles subit également des modifications en se déplaçant légèrement vers des nombres d'ondes plus élevés. Le retour à un pH neutre modifie significativement le signal IR (Fig. V.24) : outre une meilleure expression de la fraction aliphatique déjà suggérée dans le résidu basique, les bandes caractérisant les C=O des COO^- ont normalement disparu au profit de celles liées aux carboxyliques et notamment de celle bien caractéristique située vers 1700 cm^{-1} . Le massif lié à la vibration des C-O se reconstitue sans toutefois reproduire son enveloppe initiale visible sur l'échantillon G43POM. Enfin ce retour à un pH neutre ne modifie pas significativement le massif imputable aux OH ($3400\text{-}3150\text{ cm}^{-1}$), tout au plus un léger redressement est observé vers de plus bas nombres d'ondes.

Si l'on compare maintenant les valeurs des rapports, $[\gamma\text{CH}_{\text{aro}} (1\text{H}+2\text{H})/\Sigma \gamma\text{CH}_{\text{aro}}]$ (définis sur la figure V.25, provenant d'un zoom de la figure V.24) sur l'absorbance des $\gamma\text{CH}_{\text{aro}}$ (1H à 4H adjacents), pour les échantillons G43POM, G43NaOH, G43H₂SO₄ et G51, les valeurs les plus élevées sont observées pour les échantillons G43NaOH et G43H₂SO₄. Ceci semble impliquer que l'attaque sodique a provoqué une légère augmentation de l'absorbance des vibrations des noyaux aromatiques les plus substitués (1H , 2H) aux dépens des vibrations trio et quater (810 et 750 cm^{-1} , Fig. V.25). *A contrario*, ceci tend aussi à démontrer que les composés humiques comportent, logiquement, des noyaux aromatiques peu substitués. Enfin il existe une différence entre les valeurs des rapports $[(1\text{H}+2\text{H})/\Sigma_{\text{aro}}]$ des échantillons G51POM (de référence) et G43POM. L'augmentation du degré de substitution des noyaux aromatiques constatée pour l'échantillon G43 pourrait notamment être due au départ des chaînes aliphatiques liées au noyau aromatique lors du processus oxydatif incriminé. Ainsi et contrairement aux travaux d'Anderson et Johns (1986) et de Calemma et al. (1988) qui portent sur des oxydations artificielles, ce processus tendrait à accroître légèrement le degré de substitution des noyaux aromatiques ce qui se traduit par une meilleure expression des pics caractéristiques des CH_{aro} à un ou deux hydrogènes adjacents.

Nous avons également effectué une pyrolyse RE6, de l'échantillon G43POM, jusqu'à 200°C (sous un programme de $10^\circ\text{C} / \text{min}$ avec un palier final de 5 min.), pour détruire les groupes fonctionnels les plus thermolabiles. Le résidu de cette pyrolyse a été appelé G43 pyr. Si l'on compare le spectre IRTF de ce résidu avec celui de l'échantillon de départ G43POM (Fig. V.26), on remarque (1) un déplacement du massif OH vers les plus grands nombres d'ondes, (2) une augmentation de l'intensité des CH_{ali} entre 3000 et 2800 cm^{-1} , (3) une

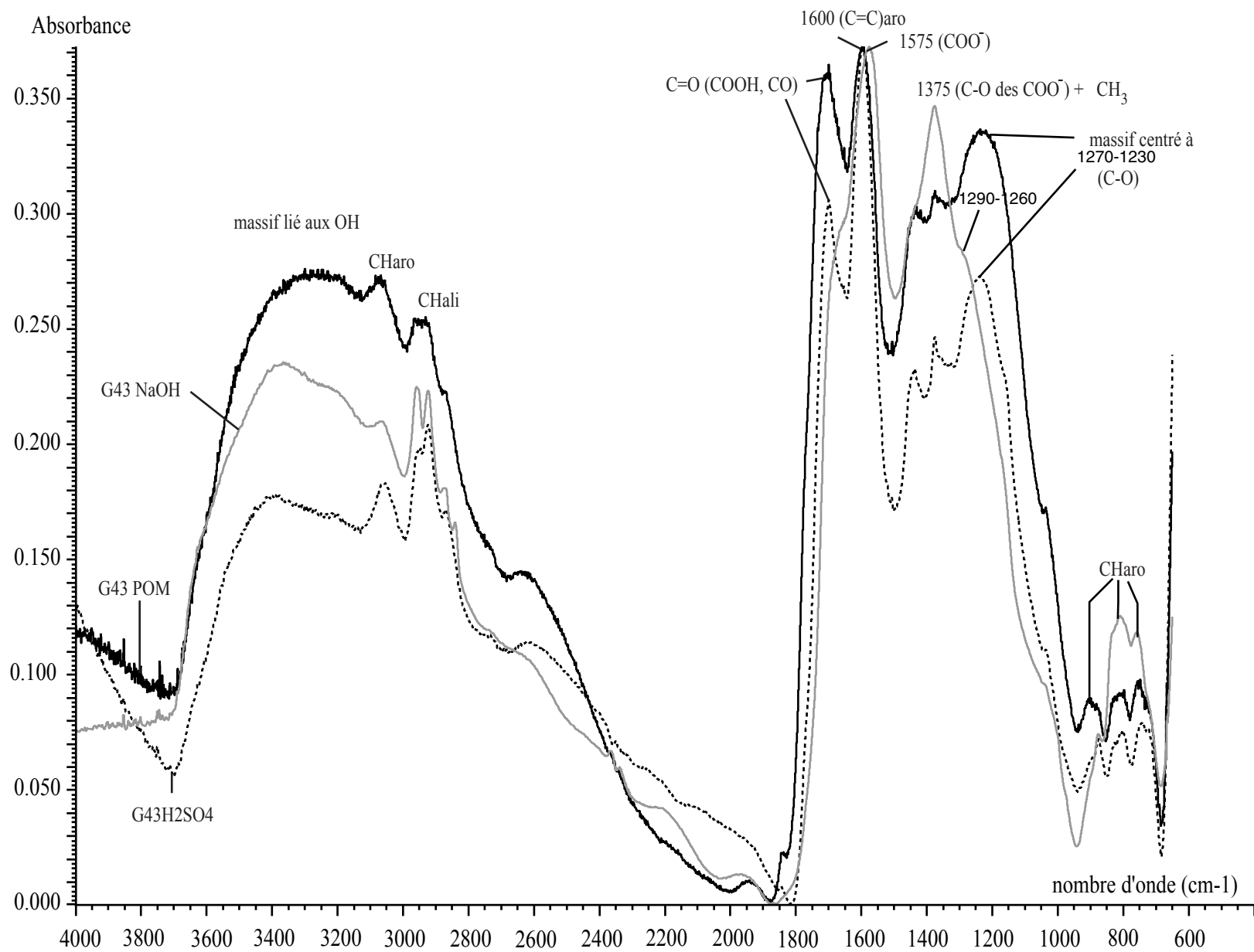
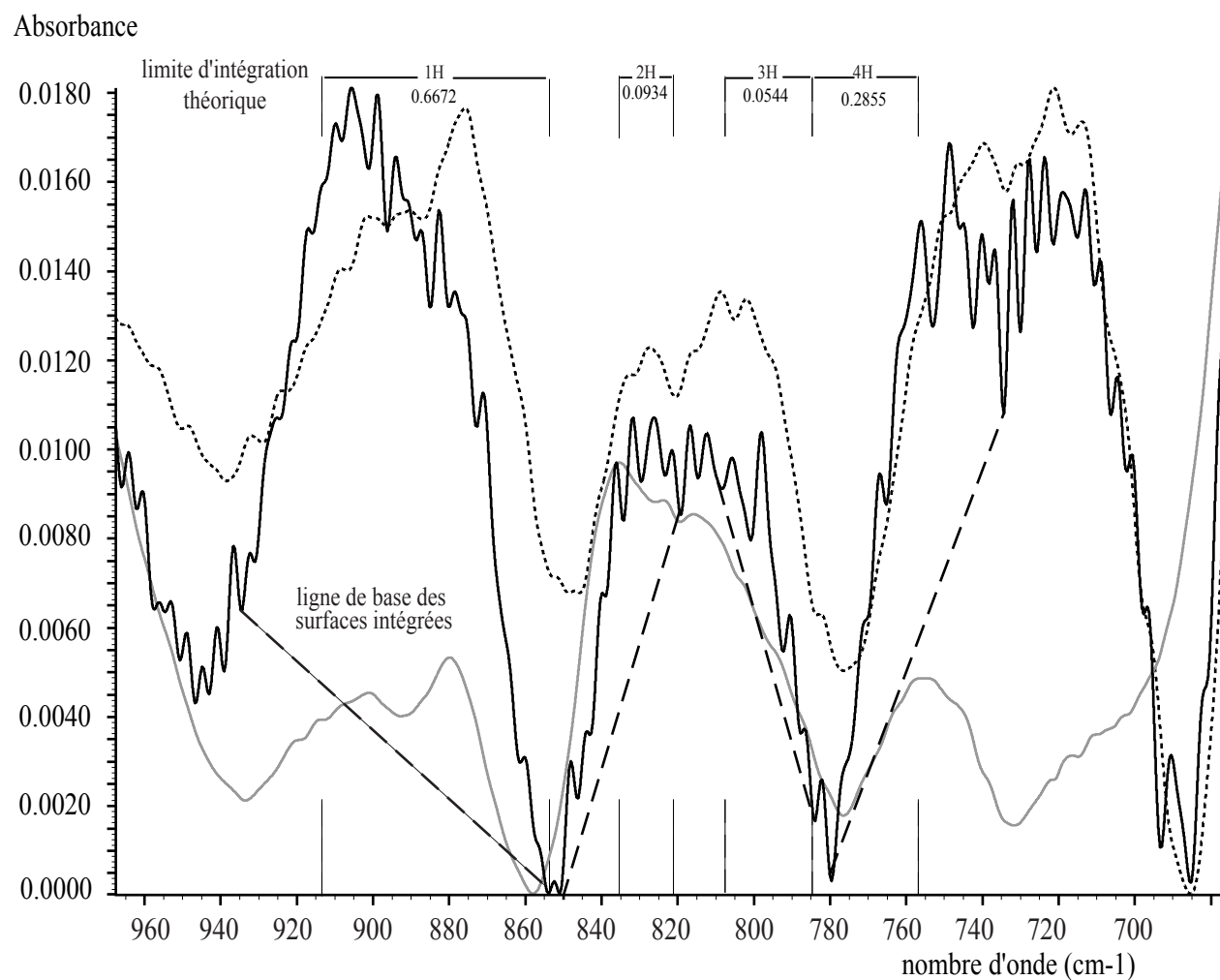


Figure V.24 : comparaison des spectres micro-IRTF entre les fractions POM, NaOH et H₂SO₄ de l'échantillon G43



	$\frac{1H + 2H}{\sum aro}$
G43H2SO4	0.7648
G43NaOH	0.7589
G43POM	0.7311
(G51)	0.6071

Figure V.25 : détails des vibrations CH_{aro} des fractions POM, NaOH et H2SO4 de l'échantillon G43

diminution de l'intensité de la bande à 1700 cm^{-1} et enfin (4) un léger déplacement du massif $1270\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ vers les plus grands nombres d'ondes (centré plutôt vers 1260 cm^{-1} au lieu de 1235 cm^{-1}). Comme cela était attendu, l'essentiel, voire la totalité de ces différences semble explicable par la disparition de groupements carboxyliques.

L'étude de la libération des différents effluents de la pyrolyse RE6 des différentes fractions POM, NaOH et H_2SO_4 , a permis de souligner des différences notables en ce qui concerne la responsabilité des fonctions oxygénées dans les dégagements de CO_2 et de CO. En effet, l'échantillon G43NaOH libère davantage de CO_2 que son homologue G43POM. *A contrario*, le retour à un pH neutre ramène la production de CO_2 pratiquement au niveau de celle de l'échantillon G43POM. En outre, durant la pyrolyse de G43NaOH la production de CO mime bien celle de l'échantillon de référence G51 et la courbe d'émission de CO du résidu G43 H_2SO_4 suit plus ou moins celle de l'échantillon G43POM. On notera également un T_{max} beaucoup plus faible pour les résidus obtenus à pH basique et neutre, que celui de la fraction POM (Fig. AV.1b).

4) Etudes d'un bitume oxydé

Des différences spectrales entre le bitume oxydé, identifié dans l'échantillon RG2POM, et l'échantillon RG2POM lui-même, ont été caractérisées et confirment l'assignation des bandes d'absorption des différentes fonctions oxygénées, notamment celles attribuables aux alcools et aux acides carboxyliques.

Ainsi, et par comparaison (Fig. V.27) avec le spectre de l'échantillon brut (POM), le bitume se caractérise surtout par : (❶) une forte intensité du massif des vibrations d'élongation des groupements OH ici centré à 3300 cm^{-1} et donc vraisemblablement dû à des groupes alcooliques; (❷) une forte intensité des CH_{ali} entre 2970 et 2850 cm^{-1} ; (❸) un épaulement de la bande à 1700 cm^{-1} vraisemblablement lié, en première approximation, à des groupes cétoniques, une participation de groupements acides carboxyliques ne pouvant pas être totalement exclue; (❹) une série de pics étroits entre 1600 et 1270 cm^{-1} dont la contribution est assez diverse : groupes aliphatiques, aromatiques et oxygénés - plus particulièrement on reconnaît les $\delta\text{ CH}_3$ (1375 cm^{-1}), les $\delta(\text{CH}_3+\text{CH}_2)$ à 1450 cm^{-1} ; (❺) un pic important à 1120 cm^{-1} appartenant au massif C-O et qui serait donc de ce fait plutôt lié à des hydroxyles alcooliques.

5) Extraction alcaline – Etude des pyrogrammes des différentes fractions

La présence d'Acides Humiques Totaux (AHT) dans les échantillons altérés a déjà été pressentie lors des traitements basiques infligés à l'échantillon G43 POM. Nous présentons ici une étude RE6 des différentes fractions insolubles, appelées RES et celles qui, solubles à pH basique, précipitent à pH acide (i.e. Acides Humiques *sensu stricto*, AH). Enfin, partant des résultats précédemment acquis (micro-IRTF), une description comparée des pyrogrammes des différentes fractions (RES, AH et POM) apportera la confirmation de la présence et de la thermolabilité de certaines fonctions oxygénées des différentes fractions. L'examen des composés hydrocarbonés libérés par la fraction AH sera abordé ainsi que celle de la fraction insoluble à pH basique.

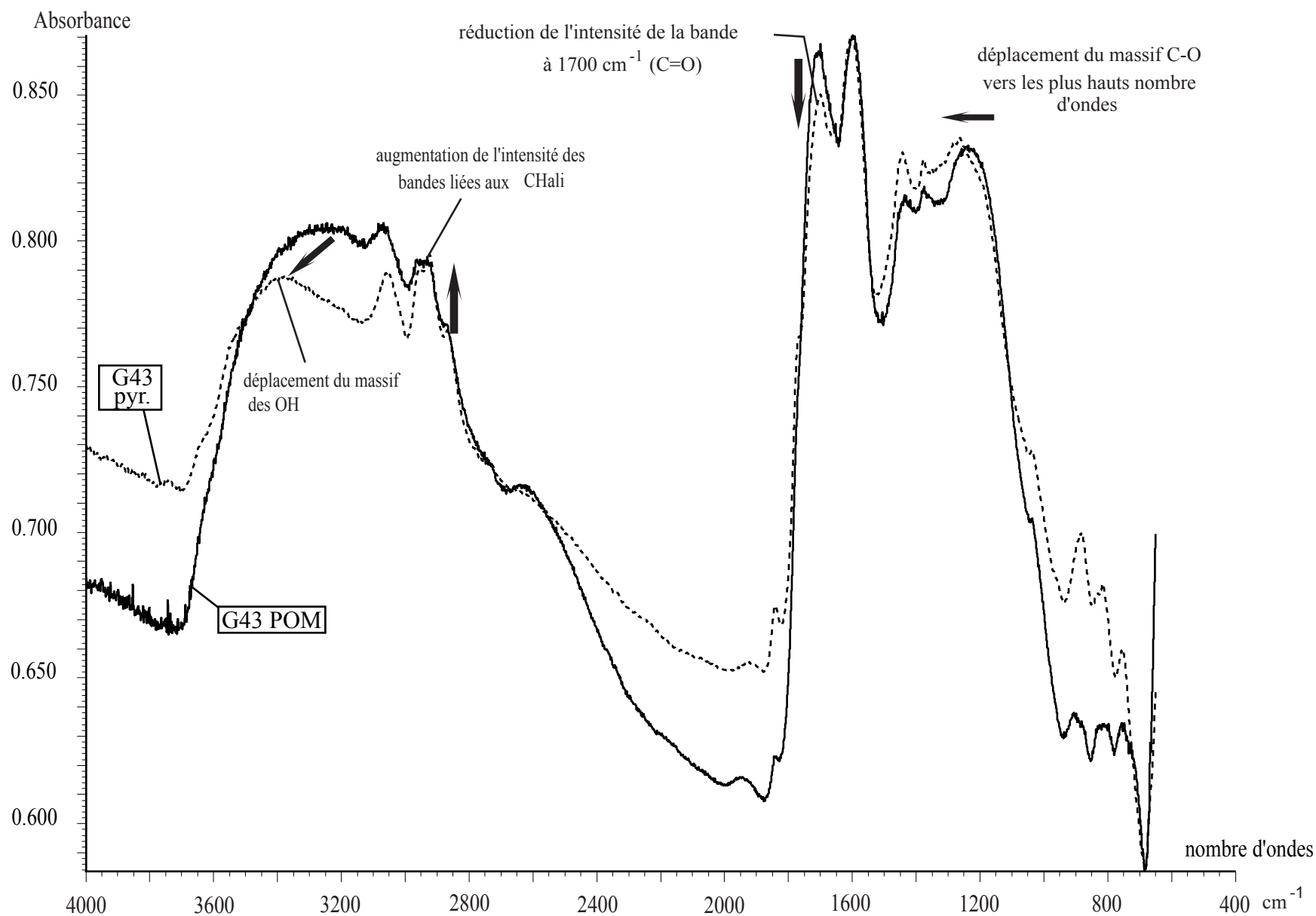


Figure V.26 : comparaison de spectres micro-IRTF des échantillons POM et G43 POM pyr.(200°C) de l'échantillon G43

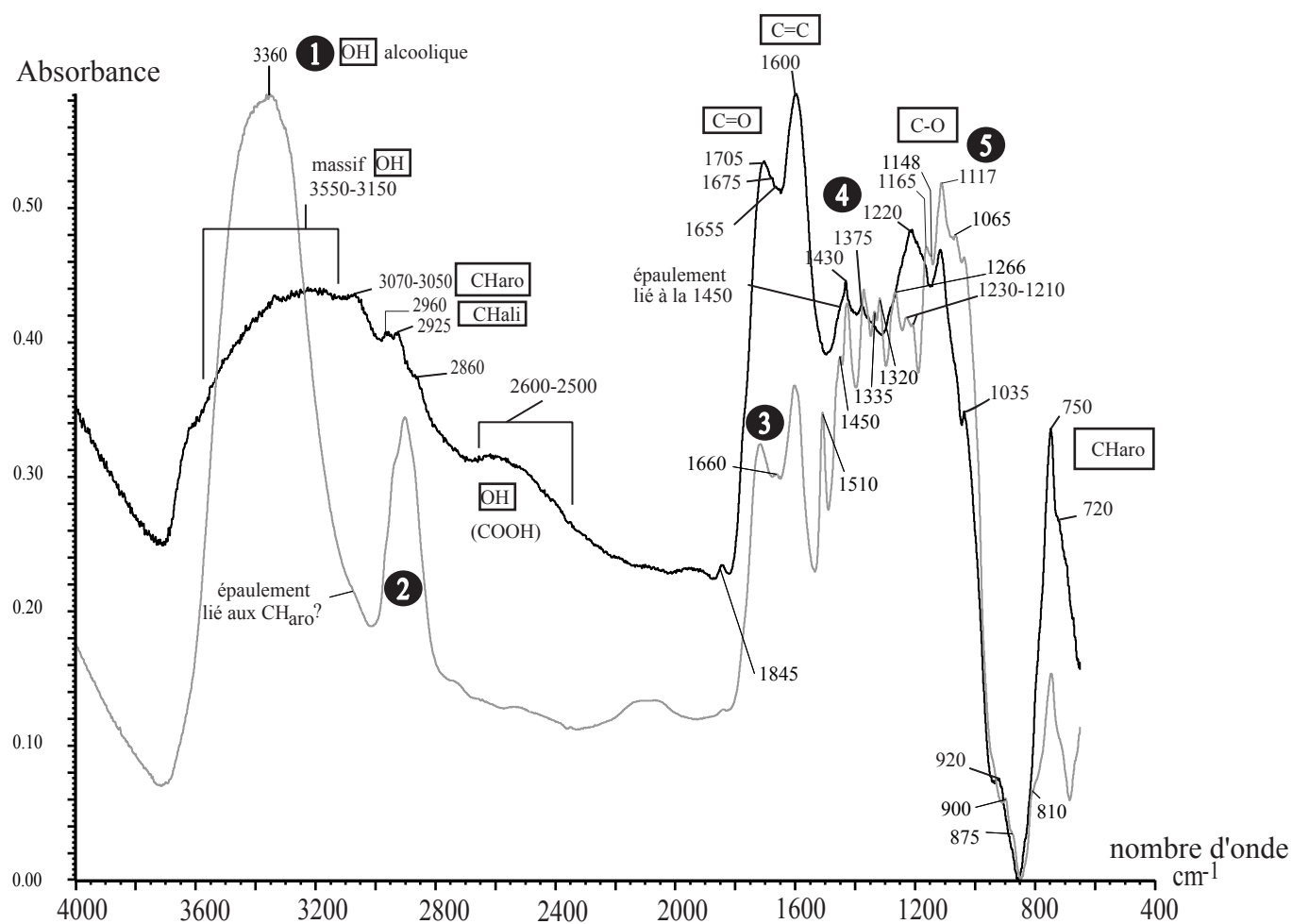


Figure V.27 : comparaison des spectres micro-IRTF
entre l'échantillon RG2 (noir) et son bitume oxydé (gris)
- les numéros (1 à 5) correspondent au texte

Les différents rendements à l'extraction alcaline, présentés ci-dessous (Tab. V.4), ont également été déterminés sur deux échantillons du Déroit de Rodez (Ber2 et Ga1) présentant des degrés d'oxydation variés mais aucune augmentation de T_{max} . L'intérêt d'un tel traitement alcalin réside dans l'extraction, voire la caractérisation des Acides Humiques Totaux (AHT), solubles à pH basique (Schnitzer et Kahn, 1972), qui sont supposés être des produits ultimes d'oxydation de basse température.

<i>n°</i>	<i>échantillon</i>	<i>Tmax</i>	<i>IO RE6</i>	<i>IO CO</i>	<i>IO CO2</i>	<i>rendement</i>
58	<i>Ga1</i>	438	9,5	2,3	6,5	2,99
54	<i>Ber2</i>	441	49,9	16,8	37,6	38,40
39	<i>RG1</i>	477	4,9	2,2	5,0	5,52
37	<i>Se5</i>	481	3,5	1,8	3,3	6,93
25	<i>G51</i>	489	4	2,0	3,9	2,76
42	<i>Ray</i>	490	9,2	4,5	9,2	5,88
43	<i>Mou</i>	513	42,2	12,2	45,9	6,45
38	<i>Se6</i>	514	34,8	11,7	38,6	7,51
22	<i>GF</i>	515	12,2	5,9	12,1	3,20
32	<i>Se2</i>	536	35,1	11,1	39,6	16,87
23	<i>G42</i>	541	32,4	12,8	34,5	9,43
41	<i>Roc</i>	553	27,7	11,6	28,9	3,29
40	<i>RG2</i>	560	43,4	11,3	50,7	36,67
29	<i>G83</i>	588	22,6	5,1	27,1	12,12
24	<i>G43</i>	592	43,1	13,2	49,0	38,30
45	<i>Cad2</i>	600	25,3	7,2	29,0	8,26
47	<i>Sal</i>	605	55,9	8,9	69,8	76,02
44	<i>Pa1</i>	610	34	12,2	37,2	8,21

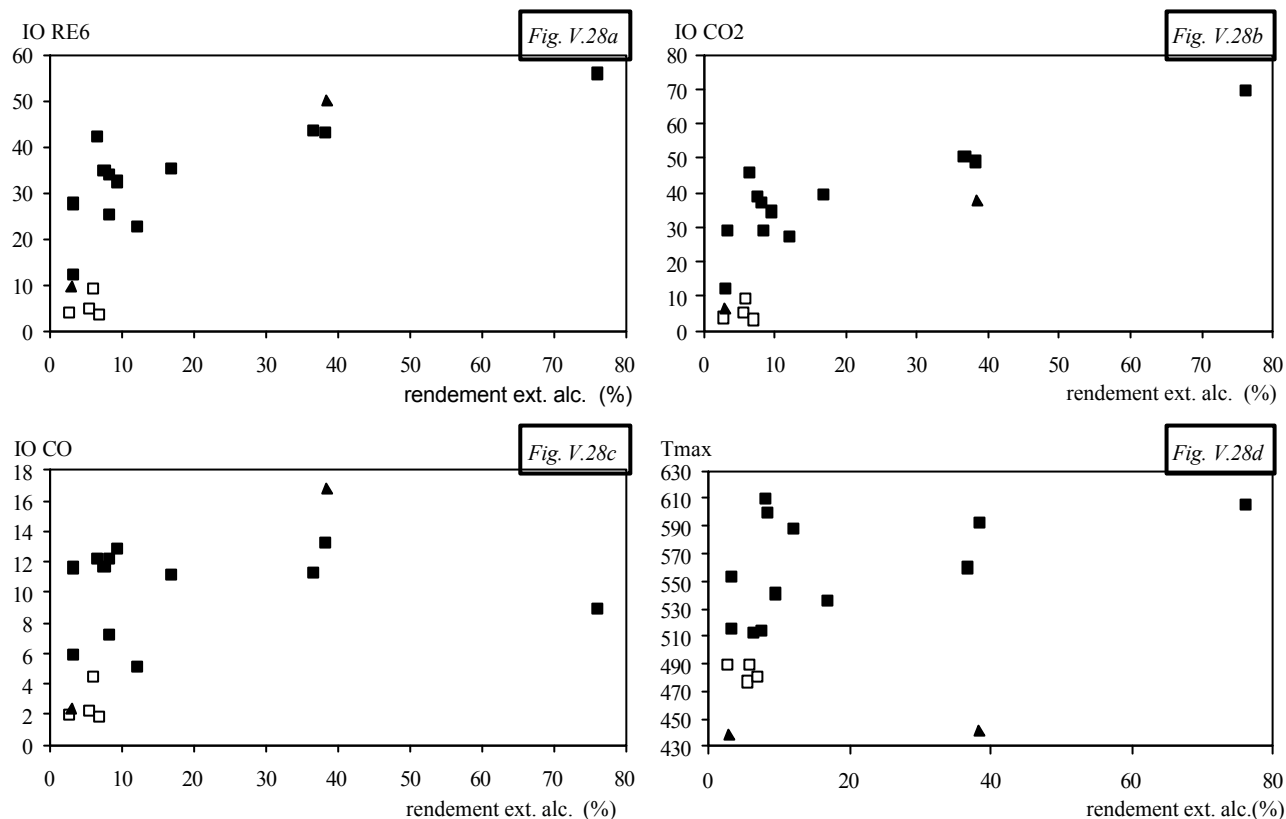
Tableau V.4 : rendements et valeurs des paramètres RE6 des échantillons soumis à l'extraction alcaline

L'analyse du tableau V.4 révèle une très bonne corrélation positive entre les taux d'extraction les plus élevés et les IORE6 et IOCO₂ (Fig. V.28a,b). En revanche, il n'y a pas de corrélation évidente avec les IOCO; tout au plus nous pouvons dans ce cas admettre l'existence d'un nuage de points qui ne fait que suggérer une très médiocre corrélation (Fig. V.28c). Selon ces données, il semblerait que les AHT n'apparaissent qu'à des stades assez tardifs de l'oxydation, i.e. pour des IORE6 supérieurs à 30mg O₂. g⁻¹COT.

Hormis Ber2, l'ensemble des échantillons oxydés qui ont enregistré un rendement à l'extraction alcaline important (>15%), présentent de forts IORE6 et également de forts T_{max} (Fig. V.28d). En d'autres termes, les échantillons anomaux les plus sévèrement oxydés, sont constitués d'une forte proportion d'AHT néoformés. En revanche, il semble que l'augmentation de T_{max} ne soit pas liée à l'apparition de ces AHT puisque celle-ci se développe *a priori* avant leur formation.

Les pyrogrammes S₂, S₃ et S_{3'} des différentes fractions RES et AH, ont été étudiés et comparés à ceux des échantillons POM dont elles sont issues (Fig. AV.1a). Toutes les courbes d'émission des effluents de pyrolyse sont normalisées selon le même protocole effectué auparavant et pour des raisons de représentation graphique, nous avons multiplié l'intensité du signal d'émission des hydrocarbures par un coefficient donné pour les échantillons oxydés. En priorité, nous nous sommes intéressés à des échantillons de référence auxquels nous avons associé échantillons oxydés et/ou anomaux tels que Ber2, G83, Cad2 et Mou. Enfin les valeurs numériques de la pyrolyse RE6 sont présentées en annexe (Tab. AV.2). Hormis l'échantillon RG1, les charbons de référence n'ont pas pu fournir d'AHT *sensu stricto*, en

revanche des composés de ce type ont systématiquement été extraits des échantillons oxydés, qu'ils présentent une anomalie de T_{max} ou non.



Echantillons soumis à une extraction alcaline

triangles noirs : peu matures – carrés blancs : matures et non altérés – carrés noirs : matures et anormales
Figure V.28 : corrélations entre les rendements à l'extraction alcaline et les paramètres RE6. a : IO RE6 – b : IOCO₂ – c : IOCO – d : Tmax.

La comparaison entre les signaux (FID) S_2 générés par les échantillons POM et leurs fractions résiduelles suggèrent que :

- pour les résidus des échantillons oxydés, on note l'absence de prédominance dans l'allure des pics S_2 qui peut être soit pseudo-bi ou unimodale. Dans le détail, le premier T_{pic} montre des valeurs inférieures au T_{pic} de l'échantillon POM et le second correspond globalement au T_{pic} (et donc T_{max}) de l'échantillon POM. Seules deux fractions, G42 et RG2 RES, sont caractérisées par une chute spectaculaire du T_{max} qui s'explique par l'expression plus forte du premier pic du signal FID;
- les résidus des échantillons non oxydés montrent des pic S_2 relativement identiques à ceux de leur homologues POM et présentent des T_{max} relativement voisins (Tab. AV.2).
- les pics S_2 générés par les AH peuvent revêtir différentes formes pseudo-bimodales ou unimodales. Les pic S_2 des échantillons oxydés présentent des T_{pic} de valeur soit (1) inférieure ou égale à un T_{pic} de la même fraction RES (G42, Ber2, Cad2), (2) soit supérieure au T_{pic} des échantillons RES et POM (Ber2, RG2, Cad2, Mou, Se2). La fraction AH de l'échantillon de référence RG1, se caractérise par un T_{pic} inférieur à ceux des deux autres fractions RES et POM.

La libération de CO₂ (pics S_3) ne semble pas être sévèrement modifiée par les traitements acido-basiques (Fig. AV.1a) :

- même après traitement à la soude, le résidu possède des fonctions chimiques capables de libérer du CO₂. Néanmoins, quelques variantes peuvent être mises en évidence lors d'une analyse détaillée des courbes.

- contrairement aux fractions POM, les fractions RES des échantillons de référence montrent systématiquement, à haute température, une augmentation de l'émission de CO₂.
- les fractions RES des échantillons anormaux, ainsi que Ber2 RES, montrent une intensité du signal parallèle mais inférieure à celle de leur fraction POM.
- une forte proportion de fonctions libérant du CO₂ est observée dans toutes les fractions AH. Néanmoins, les courbes correspondantes montrent une évolution fréquemment similaire à celles des échantillons POM qui leur correspondent, avec un massif centré autour d'un T_{pic} voisin de 450 voire 500°C. Seules les fractions Se2 AH et G42 AH libèrent du CO₂ à des températures très élevées, au-delà de 600°C.

La même comparaison peut être envisagée pour la libération du CO (signal S₃, Fig. AV.1a) :

- pour les fractions résiduelles de Ber2 et celles des échantillons anormaux, la production de CO mime, et généralement avec une intensité moindre, celle de l'échantillon POM. Mis à part Cad2 RES, qui présente un pic de CO à 600°C, et contrairement à la majorité des échantillons anormaux POM, il semble qu'à plus forte température, il n'y ait pas d'augmentation de l'intensité du signal.
- les échantillons de référence voient leur fraction RES caractérisée par un dégagement de CO un peu plus intense mais parallèle à celle de l'échantillon brut. En outre, et hormis Se5, il existe des groupes fonctionnels, présents dans le résidu, capables de libérer du CO à haute température.
- Enfin la production de CO des fractions AH des échantillons oxydés suit la même évolution que celle des fractions RES, mais avec une intensité beaucoup plus forte (sauf pour G42, Ber2 et RG2).
- La fraction AH du seul échantillon de référence se caractérise également par une très forte intensité du signal IR sur toute la gamme de température de pyrolyse.

Au total, les fractions RES et AH, des échantillons oxydés, sont fréquemment constituées de groupes fonctionnels thermolabiles, libérant du CO et du CO₂ dans des proportions plus importantes que leur homologue de référence. *A contrario*, celles des échantillons de référence contiennent des groupements fonctionnels qui délivrent davantage de CO₂ et de CO à des températures plus élevées que leur fraction POM mais toujours dans des quantités moindres que celle libérées par leur homologue anormal. Ce résultat s'accorderait donc avec l'hypothèse que l'altération, enregistrée par les échantillons anormaux, résulte majoritairement en l'addition de groupes fonctionnels oxygénés thermolabiles tels que les acides carboxyliques.

V.2.3 Discussion

1) Effets de l'oxydation sur la structure des charbons

Si on considère que le T_{max} des échantillons anormaux très matures a bien enregistré un événement thermique - et oxydant-, on devrait s'attendre à un déplacement du pic de la raie d002, de la DRX. Or, nous n'enregistrons pas une telle évolution de ce pic, mais plutôt un élargissement qui suppose une diminution du nombre de feuillets aromatiques des USB (paramètre N) (Tab. V.3). Il semble donc que l'événement qui a affecté nos charbons ne modifie donc pas fortement l'organisation du squelette aromatique défini par ce paramètre d002, ce qui semble s'accorder également avec les résultats des études spectrales par micro-IRTF (cf supra). En revanche, l'événement incriminé semble, en moyenne, provoquer la disparition d'un feuillet aromatique par USB.

2) Les relations entre les rapports micro-IRTF et les paramètres RE6

Les différentes confrontations entre les rapports issus de la micro-IRTF des spectres POM avec la pyrolyse RE6 témoignent d'un processus classique d'oxydation qui vise préférentiellement la fraction aliphatique et notamment les longues chaînes (Anderson et Johns, 1986; Pandolfo et al., 1987; Gérard-Zaugg, 1994; Faure et al., 1999). Dans le détail, le premier stade de l'oxydation se caractérise par une perte conjointe des CH_{ali} et des CH_{aro} (Fig. V.20a), visible notamment pour les échantillons Se2 et Se6, mais aussi pour les échantillons immatures. Ceci est souligné par une chute importante des valeurs de l'IH. Deux hypothèses peuvent être formulées pour comprendre l'augmentation exponentielle du rapport $\text{CH}_{\text{aro}}/\text{CH}_{\text{ali}}$ concomitante de la plus faible diminution de l'IH, voire de sa stabilité, qui marque le second stade de l'oxydation (Fig. V.20a). La première serait une perte préférentielle des aliphatiques par rapport aux aromatiques, tandis que l'autre supposerait que la quasi-totalité des aliphatiques ait déjà été entièrement consommée pendant la première phase de l'oxydation, ce que suggère la forte chute des IH enregistrée durant cette première phase. Cette deuxième hypothèse apparaît confirmée par la constance des rapports atomiques H/C des charbons anomaux (Fig. V.20b). Durant cette phase, la stabilité de ce rapport atomique, associée à la faible diminution de l'IH, implique vraisemblablement aussi l'absence d'une libération de molécules aromatiques, et notamment celles de faible poids moléculaire, qui auraient pour conséquence d'entraîner également la chute du rapport H/C.

Selon la figure V.22 la première phase de l'oxydation, que souligne une forte baisse de l'IH, se caractériserait également par une augmentation modeste de l'IORE6 sans élévation du rapport $\text{C=O}/\text{CH}_{\text{ali}}$. Ceci pourrait résulter - et indiquer - la formation de groupes alcooliques, principales fonctions oxygénées avec les éthers à n'être pas impliquées dans l'édification du pic à 1700 cm^{-1} . En revanche, la seconde partie de courbe caractériserait des stades avancés de l'oxydation avec notamment, en première approximation, la genèse de composés cétoniques et d'acides carboxyliques qui contribueraient à l'intensité de la bande à 1700 cm^{-1} .

La succession de la formation de ces nouvelles fonctions oxygénées est confirmée par l'analyse de la figure V.23 qui confronte le rapport micro-IRTF $\text{C-O}/\text{CH}_{\text{ali}}$ avec l'IORE6. En effet, l'absence de seuil d'oxydation significatif suggère qu'il y a bien formation d'alcools qui contribuent à l'édification du massif des C-O. Par la suite, l'oxydation génère principalement des acides carboxyliques qui contribuent à l'augmentation de l'intensité des C=O et C-O. De plus, le fait que l'on n'observe pas de réelle rupture de pente suggère que les composés cétoniques ne sont que peu ou pas impliqués dans l'élévation de l'IORE6, et donc dans le mécanisme d'oxydation. Il n'est pas envisageable ici de montrer à quels stades interviennent les esters et éthers. Mais ces derniers sont, de toute évidence, peu impliqués dans les processus d'oxydation, comme le montre, par ailleurs, la figure V.12 qui suggère une proportion d'oxygène résiduel par rapport à l'oxygène total qui ne varie pas entre les échantillons anomaux et leur référence.

3) Position des vibrations des principaux groupes fonctionnels oxygénés

Bien que l'on pressente la formation de certaines fonctions oxygénées suite à l'oxydation, notamment les acides carboxyliques et les alcools, nous n'avons pas encore de précisions sur la position exacte de leurs vibrations dans les spectres micro-IRTF. Tout au plus pouvons nous suggérer qu'elles contribuent toutes les deux aux massifs des vibrations des C-O ($1300\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$) et des OH ($3400\text{-}3150\text{ cm}^{-1}$). L'analyse des résultats recueillis sur les différentes fractions issues des traitements de l'échantillon G43 POM (V.2.2.3) ainsi que sur le bitume oxydé de l'échantillon RG2 POM (V.2.2.4) s'avèrent utiles pour la reconnaissance

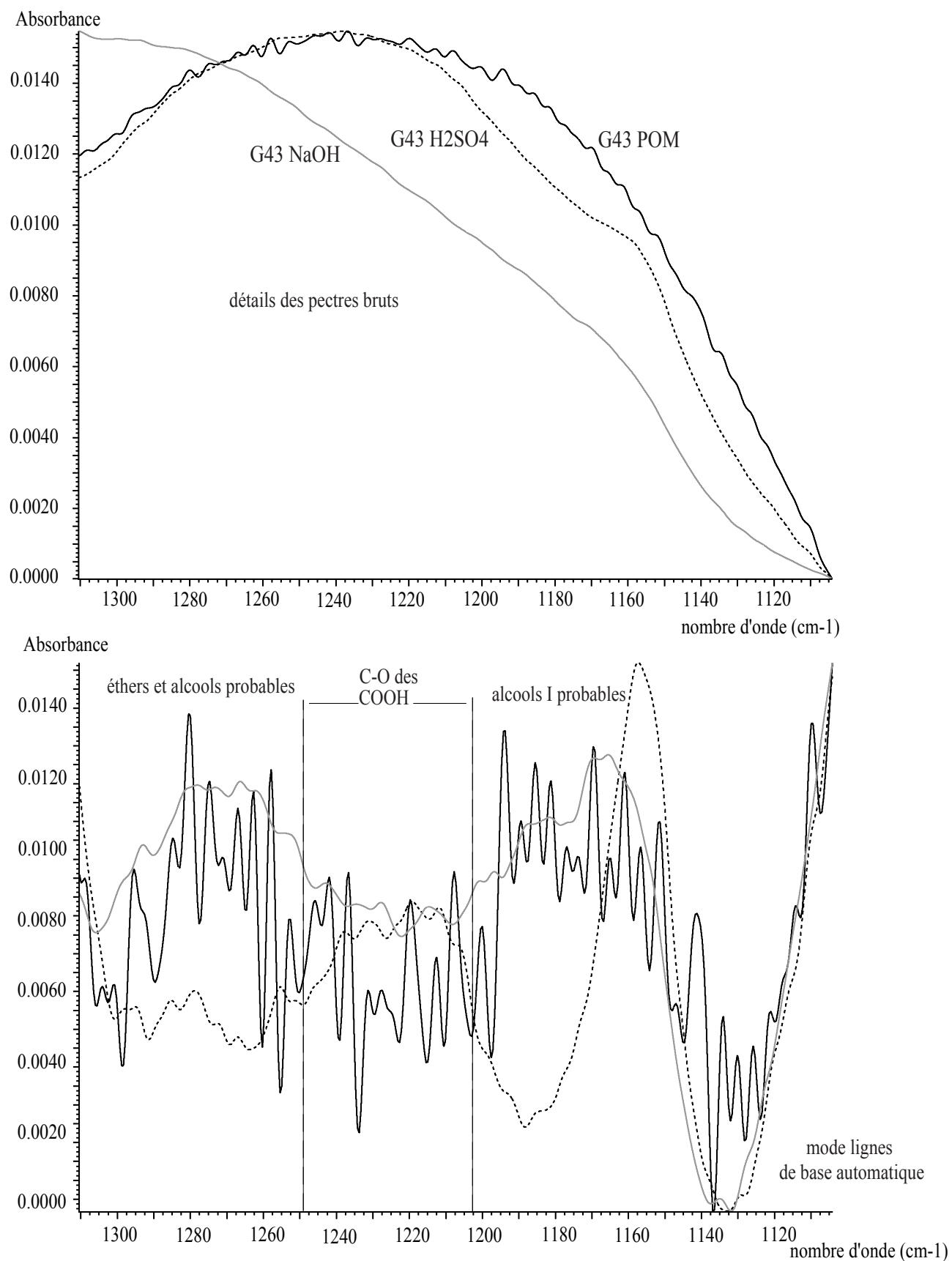


Figure V.29 : détails du massif 1300-1130 cm⁻¹ des fractions
POM, NaOH et H₂SO₄ de l'échantillon G43

des vibrations de ces deux groupes fonctionnels qui semblent être les produits principaux de l'oxydation.

En ce qui concerne les fonctions oxygénées mineures, peu produites lors des réactions d'oxydation, la comparaison entre les spectres IRTF des différentes fractions issues de l'échantillon G43POM, a permis de révéler une probable présence d'esters dans la fraction POM qui se traduit par une disparition, dans la fraction NaOH, de l'épaulement correspondant à 1770 cm^{-1} vraisemblablement par saponification. De toute évidence, les carboxylates apparaissent comme étant le groupe qui s'exprime le mieux dans le résidu basique (Fig. V.24). Le fait de ramener ce résidu à un pH neutre, avec une protonation au moins partielle des COO^- , permet de préciser la position des vibrations des diverses liaisons des groupes carboxyliques.

Par rapport à G43POM, le résidu NaOH présente un net déplacement du massif νOH initialement centré à 3250 cm^{-1} vers de plus grands nombres d'ondes (3365 cm^{-1}) qui caractériserait ainsi les OH d'origine alcoolique. Le retour à pH neutre ne modifie que légèrement le massif imputable aux OH ($3400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$), mais se traduit par un redressement de ce massif vers les plus bas nombres d'ondes (Fig. V.24), sans toutefois revenir aux formes originelles de l'échantillon POM. Ceci confirme la participation des OH acides qui contribuent à l'élargissement de ce massif vers les plus bas nombres d'ondes et par différence, la proportion importante des groupements acides dans les AHT.

De prime abord, il paraît difficile de préciser avec exactitude la nature des fonctions participant à l'édification du massif à $1300\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ et encore moins leur position, mais il est ici clair que les C-O des COOH y participent massivement. Cependant, l'analyse de la figure V.29, qui représente un agrandissement de ce massif permet de donner quelques points d'éclaircissement sur la position des fonctions qui y contribuent. En effet, il existe un petit massif situé entre 1250 et 1200 cm^{-1} , non visible dans le résidu basique mais très bien représenté pour l'échantillon ramené à pH neutre et, il est vrai, moins bien défini pour l'échantillon G43POM. Or, sachant qu'il n'existe, *a priori*, pas de COOH dans l'échantillon G43NaOH, il est possible d'en déduire que les C-O acides absorbent plutôt entre des nombres d'onde compris entre 1250 et 1200 cm^{-1} (Dyer, 1970). De part et d'autre de ce petit massif dû à des COOH , il est probable qu'à plus basse longueur d'onde, les alcools I prédominent (Painter et al., 1981; Landais et Rochdi, 1993) alors que pour des valeurs de nombres d'onde comprises entre 1300 et 1250 cm^{-1} , les phénols et éthers pourraient être majoritaires (Painter et al., 1981; Fuller et al., 1983; Landais et Rochdi, 1993). Sans qu'il soit possible de préciser la nature exacte de ces fonctions, les AHT comportent donc des groupements oxygénés (alcool – éthers – esters ?), dont les vibrations sont proches de 1260 et de 1190 cm^{-1} , vibrations qui ne s'expriment pleinement que dans l'échantillon POM. Ainsi, les alcools (phénols ?) sont présents à la fois dans le résidu insoluble ainsi que dans les AHT, mais, pour ces dernières fractions, ils semblent vibrer à des longueurs d'ondes légèrement différentes.

La pyrolyse jusqu'à 200°C effectuée sur l'échantillon G43POM (Fig. V.26) permet de conforter d'une part la position des bandes OH, C-O et C=O imputables au COOH et d'autre part de confirmer, si besoin était, que ces acides sont des fonctions thermolabiles. En effet, cette pyrolyse a principalement provoqué des réactions de décarboxylation ($\text{R-COOH} \rightarrow \text{RH} + \text{CO}_2$) qui se traduisent par un dégagement de CO_2 à des températures $> 200^\circ\text{C}$ observée au début de la pyrolyse RE6 (Fig. V.7). L'élimination de ces groupes acides entraîne une augmentation de l'intensité de la bande des CH_{ali} . Dans le résidu de pyrolyse, la position du massif des OH se rapproche de celle attendue pour les vibrations des OH (alcools et phénols) *a priori* non affectés par la pyrolyse. De surcroît, ce massif tend alors à se confondre avec celui de l'échantillon de référence G51. Les modifications engendrées sur le massif des C-O

vers 1235 cm^{-1} proviennent d'une meilleure expression des vibrations liées notamment aux phénols, éthers, voire esters, à de plus grands nombres d'ondes. Le léger épaulement à 1770 cm^{-1} suggère effectivement la présence de groupes esters et souligne leur relative stabilité thermique.

Un autre argument sur la vibration des C-O acides à 1220 cm^{-1} est fourni par la comparaison des spectres micro-IRTF du bitume oxydé RG2 avec celui de l'échantillon RG2POM (Fig.V.27). Contrairement à ce dernier, le pic attribuable à des liaisons C-O de groupes carboxyliques à 1220 cm^{-1} , n'existe pas dans le spectre du bitume oxydé, ce qui confirme bien la présence de vibrations de C-O acides à de telles longueurs d'ondes. *A contrario*, la bande à 1700 cm^{-1} que présente le bitume est donc d'origine cétonique. De même le massif des OH qu'il présente vers 3300 cm^{-1} est sans aucun doute d'origine alcoolique.

Sur un tout autre plan, cette étude suggère également que l'oxydation des alcanes amène à la formation d'alcools et d'aldéhyde/cétone mais vraisemblablement pas aisément d'acides carboxyliques, effectivement difficiles à former aux extrémités des chaînes aliphatiques (Disnar, comm. pers.).

4) Contribution des groupements acides sur l'étude des pyrogrammes

Ayant précisé la position des bandes de vibration des groupements acides carboxyliques et le rôle majeur qu'ils jouent comme produits d'oxydation des charbons, nous pouvons maintenant nous attacher à évaluer leur contribution aux pyrogrammes S_3 et S_3' .

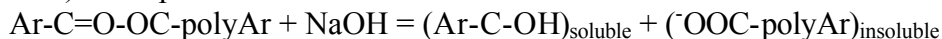
En effet, peu d'études renseignent précisément sur la participation des différentes fonctions oxygénées au dégagement de CO_2 et de CO lors de la pyrolyse RE6. Pour Gérard-Zaugg (1994), qui a établi une synthèse sur les produits de dégazage de ces fonctions, le CO_2 serait principalement issu des carboxyles, carbonyles, éthers, hydroxyles-phénoliques, méthoxyles : la quasi totalité des fonctions chimiques tendraient donc à fournir du CO_2 lors de la pyrolyse RE. En revanche, le CO serait principalement produit par les phénols, carbonyles et matières minérales. Cette dernière possibilité ne s'accorde pas du tout avec l'idée selon laquelle la totalité du CO dégagé en pyrolyse proviendrait de la MO (Espitalié et al., 1985, Lafargue et al., 1998). Une autre étude qui porte sur l'analyse de sédiments récents par la pyrolyse RE (Georgakopolous, 1984), suggère que le CO_2 est principalement issu des acides carboxyliques et des esters, et que le CO serait le produit de décomposition des cétones et éthers.

Ainsi, nous avons donc exploité les fractions obtenues, d'une part, après l'extraction alcaline (V.2.2.5, fractions RES, AH) et d'autre part, après les traitements spécifiques infligés à l'échantillon G43POM (V.2.2.3).

En premier lieu, il est nécessaire de rappeler que l'homogénéité des T_{pic} lus sur les différents pyrogrammes S_3 et S_3' des fractions POM, RES et AH des différents échantillons oxydés (V.2.2.5) montre qu'il existe un étroit parallélisme en ce qui concerne le dégagement de CO_2 et CO de chacune de ces fractions. Elles contiennent donc vraisemblablement, hormis quelques différences observées dans le massif des C-O ($1300\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$) en micro-IRTF (Fig. V.29), les mêmes entités chimiques thermolabiles, mais en des proportions variables.

Comme nous l'avons évoqué lors de la discussion de la figure V.24, la présence des COO^- est l'une des raisons les plus à même d'expliquer la plus forte intensité de libération du CO_2 de la fraction NaOH comparée à celle de l'échantillon POM. Plus particulièrement, ces groupements pourraient être portés par des noyaux (poly-)aromatiques plus gros (et donc

plus substitués) que ceux des fractions humiques comme l'analyse des bandes CH_{aro} le suggère (Fig. V.25). Ceci pourrait être schématisé de la manière suivante :



Par contre le retour à un pH neutre de ce résidu ramène la production de cet effluent pratiquement au niveau de celle de la fraction G43POM, ce qui pourrait être dû à la reformation des esters qui s'étaient décomposés en acides et alcools à pH basique, mais plus vraisemblablement encore, à la protonation des COO^- présents à pH basique (Fig. V.24). Ceci sous-entend qu'à pH basique, la pyrolyse des groupes COO^- produit principalement du CO_2 . Néanmoins, que ce soit pour G43brut, G43POM, G43NaOH et G43H₂SO₄, l'évolution de la production de CO_2 durant la pyrolyse reste la même (hormis pour G43POM au-delà de 600°C), seule la quantité d'effluents change mais les fonctions chimiques impliquées apparaissent globalement les mêmes, ce qui implique l'unique participation, ou du moins la principale participation des groupements acides carboxyliques. En outre, l'analyse du pyrogramme S₃ du résidu basique fortement identique à celui de l'échantillon de référence G51, semble impliquer que les COO^- ne produisent effectivement pas de CO alors que les COOH produisent à la fois du CO_2 mais aussi du CO (Fig. AV.1b). Ainsi, et comme l'atteste la comparaison des spectres micro-IRTF (Fig. V.24), entre l'échantillon G43NaOH et G43H₂SO₄, le résidu organique, privé des AHT, possède une forte proportion de COOH.

Autotal, les acides carboxyliques semblent être les produits majeurs des réactions d'oxydation constatées sur les échantillons. Ils se décomposent précocement durant la pyrolyse RE6 pour produire à la fois du CO_2 mais aussi du CO.

5) Effets de l'extraction alcaline sur les composés hydrocarbonés

L'extraction alcaline n'a aucun effet marqué sur le comportement des groupements hydrocarbonés des échantillons de référence comme en témoigne le signal FID des échantillons RES. Cependant, ce traitement a vraisemblablement provoqué une forte déstructuration de la fraction résiduelle des échantillons les plus oxydés entraînant fréquemment la libération de composés hydrocarbonés à des températures inférieures ou égales à celles de leur fraction POM. Ainsi, la température T_{pic} de la première composante du pic S₂ de la fraction RES des échantillons anormaux est systématiquement inférieure à celle de l'échantillon de référence. Ceci pourrait supposer que l'extraction des composés humiques a pu libérer des groupements hydrocarbonés qui étaient initialement protégés dans la structure du charbon originel. A l'inverse, nous aurions pu supposer que l'élimination des AHT aurait ramené le T_{pic} à une valeur voisine ou égale à celle du T_{pic} de son échantillon de référence. Les AH aussi peuvent présenter une fraction thermolabile, ou du moins aussi thermolabile que celle présente dans les échantillons POM, voire RES. Ils présentent aussi une fraction résistante à la dégradation thermique comme le montrent les pyrogrammes de nombreux échantillons matures à anomalie de T_{max} mais également dans l'échantillon oxydé, peu mature, Ber2.

Au total, l'omniprésence des AHT dans les échantillons oxydés et surtout anormaux nous conduit à envisager que l'altération responsable de la formation de ces produits pourrait se développer dans des environnements de surface à sub-surface. De plus, et comme nous l'avons vu au début de cette section, l'analyse DRX a révélé que ce processus oxydant n'affecte pas significativement le squelette aromatique des charbons ce qui s'accorde avec une relative stabilité des pics qui permettent d'apprécier le degré d'aromaticité des échantillons

(1600 cm^{-1}). Il s'agit donc d'un processus de basse température et éventuellement, d'un processus supergène.

V.3 Conclusions partielles

Contrairement aux charbons oxydés peu matures (ceux d'Argentat exceptés), certains des charbons matures de Saint-Etienne et de Graissessac considérés, montrent une évolution des paramètres de rang similaire à celles précédemment mise en évidence par Copard et al. (2000). Ces charbons se caractérisent par une forte valeur de T_{max} associée à un IORE6 élevé, qui sont attribués à la mise en œuvre d'un processus chaud et oxydant, post houillification (Copard et al., 2000).

Néanmoins, à l'exception du T_{max} et du IH dont l'augmentation et la diminution respectives évoquent un phénomène thermique, l'ensemble des autres paramètres géochimiques et pétrographiques, s'accordent avec une stricte oxydation des-dits charbons anomaux. Le fait que ce type d'altération affecte sélectivement des charbons de rang élevé (ainsi que des charbons matures très altérés comme ceux d'Argentat), conduit à envisager une éventuelle influence du rang de la MO en ce qui concerne la sensibilité du T_{max} vis à vis d'une oxydation de basse température. Cette hypothèse est confortée par l'homogénéité du comportement des paramètres géochimiques, des pyrogrammes et des spectres micro-IRTF, des échantillons anomaux prélevés pourtant dans des cadres géographiques éloignés.

Contrairement à ces échantillons, d'autres qui ne présentant qu'une anomalie de T_{max} (ainsi que de IH) ont vraisemblablement enregistré un phénomène hyperthermique qui peut être lié, aux conditions géothermiques des bassins dans lesquels ils ont été prélevés, à des venues hydrothermales, voire à la mise en place d'une intrusion magmatique.

Afin de tenter de mieux préciser les conditions dans lesquelles s'est effectuée l'oxydation invoquée ci-dessus, nous avons étudié la structure de la MO et ses différents groupes fonctionnels, à la fois dans ces charbons anomaux et dans leur référence non altérée. Globalement, tous les charbons altérés montrent des spectres micro-IRTF identiques. L'analyse des spectres des échantillons et des produits de divers traitements infligés à certains d'entre eux (extraction alcaline, pyrolyse...) ont permis de préciser la nature et l'abondance relative de leurs principaux groupes fonctionnels.

Les groupes carboxyliques et/ou les carboxylates sont les groupes caractéristiques principaux des échantillons anomaux. Ils sont responsables des pics observés à 1700 cm^{-1} (C=O), 1250-1220 cm^{-1} (C-O), 2500 cm^{-1} (OH), et 3200 cm^{-1} (OH). Ces données fournissent donc bien un argument, voire une signature de la présence d'acides carboxyliques dans les échantillons présentant de forts IORE6. Ces groupes sont également responsables du dégagement de CO_2 à basse température dans les échantillons anomaux, mais aussi de l'augmentation du signal RE6 du CO.

Les vibrations liées aux différents groupements alcooliques (primaire, secondaire, phénolique) caractérisent les plus fortes longueurs d'ondes reconnues dans le massif couvrant les nombres d'ondes compris entre 3400-3150 cm^{-1} (OH). Ils seraient également tenus pour responsables des vibrations situées vers 1120 cm^{-1} ainsi que de celles se développant à des nombres d'ondes supérieurs à 1250 cm^{-1} (C-O).

Des remarques similaires concernant ces gammes de longueurs d'ondes peuvent être appliquées aux fonctions éthers et esters. Pour ces dernières, leur vibration a été mise en évidence à 1770 cm^{-1} , mais elles restent tout de même mineures par rapport aux acides et alcools.

Les acides humiques, qui marquent des stades avancés de l'oxydation, sont essentiellement constitués de noyaux aromatiques peu substitués et de fonctions oxygénées, notamment des acides et des alcools, voire d'esters et éthers, qui montrent, par différence, une signature spectrale légèrement distincte de celle présente dans le résidu, mais identique au niveau des pyrogrammes. Le résidu insoluble à la soude n'en reste pas moins pourvu, il est vrai en quantité moindre, de fonctions oxygénées vraisemblablement de types acides et alcools, comme l'atteste l'étude des pyrogrammes de ces fractions.

A ce stade, il paraît difficile de proposer un mécanisme d'oxydation rigoureux de ces charbons. Néanmoins, il est fort probable que les alcools soient générés dès le premier stade de l'oxydation. Cette première étape de l'oxydation (chute du rapport H/C) consisterait aussi à éliminer les entités aromatiques situées à la périphérie du squelette polyaromatique ainsi que les aliphatiques, avec une préférence pour les longues chaînes. Cette libération d'aromatiques expliquerait en partie la stabilité du rapport $\text{CH}_{\text{aro}}/\text{CH}_{\text{ali}}$ qui caractérise l'oxydation des charbons immatures ainsi que les tout premiers stades d'oxydation des charbons matures. La poursuite de l'oxydation, représentée par des H/C constants, suggérerait vraisemblablement la disparition plus ou moins complète des aliphatiques lors la première phase de l'oxydation. Cette seconde étape est également le siège d'une incorporation plus rapide de l'oxygène avec notamment la formation d'acides carboxyliques. Cette étape s'accompagnerait également d'une modification physico-chimique d'une certaine partie de la MO qui conduit à la création d'acides humiques néoformés. Il convient également d'admettre que la libération de ces composés déstabilise fortement la fraction pyrolysable du charbon mais pas l'organisation du squelette aromatique. Cette libération qui survient à des températures peu élevées, suggérerait aussi un piégeage de cette fraction dans la structure originelle de la MO. L'intensité de ce piégeage pourrait alors être responsable des différentes valeurs du rapport micro-IRTF $\text{CH}_{\text{aro}}/\text{CH}_{\text{ali}}$ des charbons anomaux.

Enfin, l'étude des groupes fonctionnels des charbons anomaux n'a pas permis de mettre en évidence de rôle de la température. L'absence de liaisons stabilisatrices, de type éther, suggère que les causes de l'élévation du T_{max} de ces charbons matures restent conjecturales. Si l'on admet que le T_{max} traduit bien la stabilité thermique moyenne des liaisons carbonées du kérogène, il conviendrait alors aussi d'admettre pour expliquer l'évolution conjointe du IH, que les groupes thermiquement les plus labiles sont aussi les plus fragiles vis à vis de l'oxydation. Une des raisons possibles serait d'envisager que les T_{max} élevés soient dus aux AHT ou aux liaisons de ces composés avec le résidu, ce qui s'accorderait avec une libération tardive d'hydrocarbures lors de la pyrolyse RE6 de ces composés. Néanmoins les très faibles valeurs de IH des échantillons altérés infirment cette hypothèse.

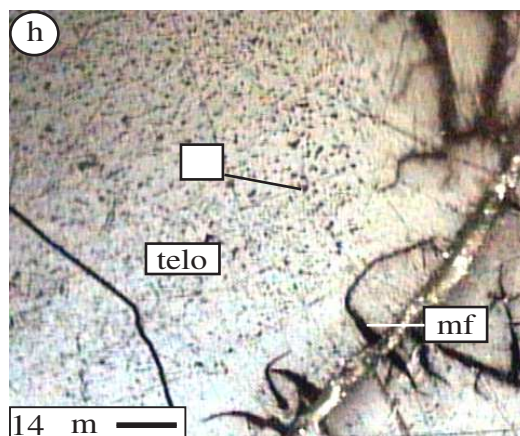
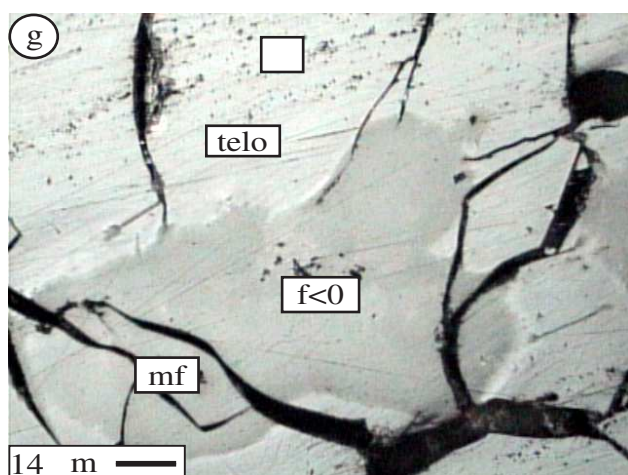
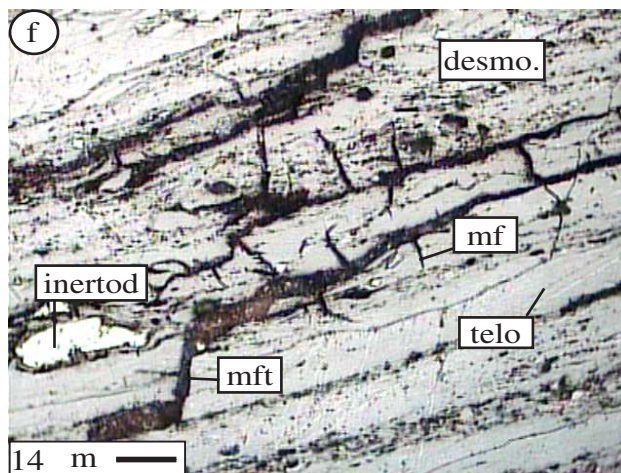
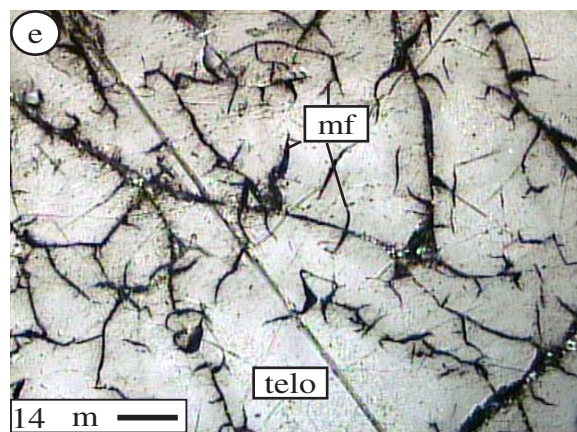
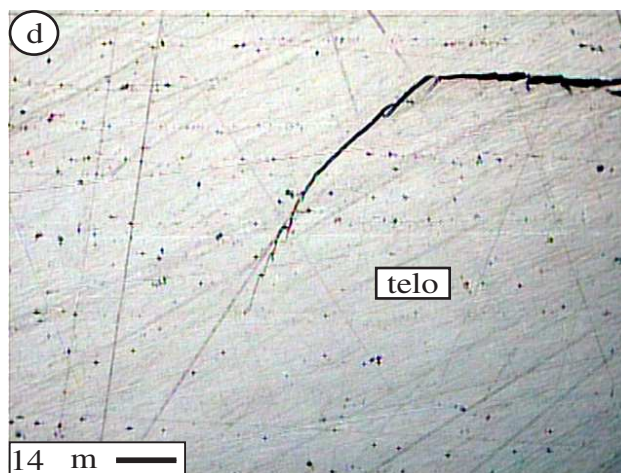
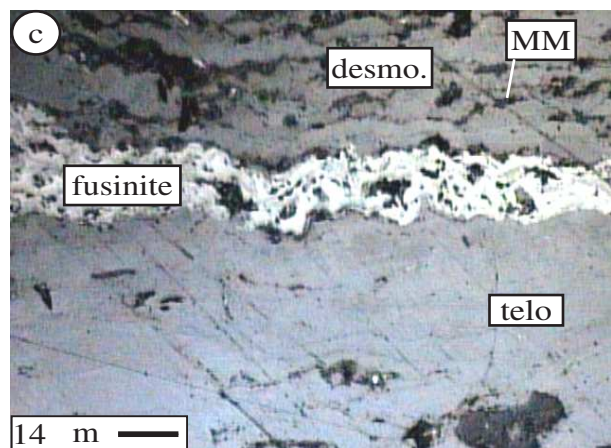
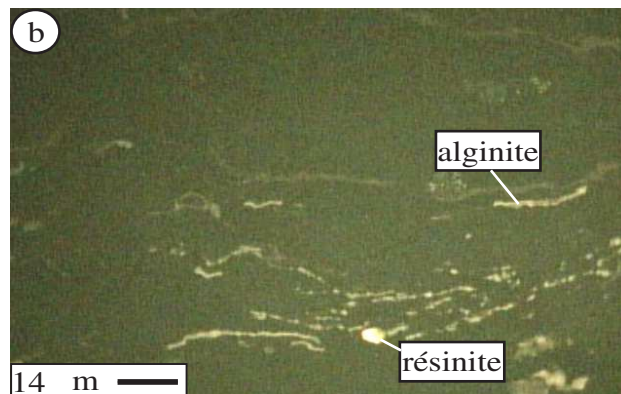
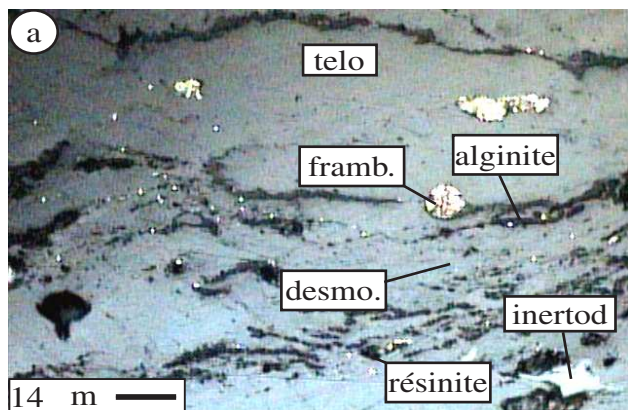
Au total, l'ensemble de ces résultats souligne qu'une stricte oxydation est à même de provoquer l'augmentation du T_{max} de charbons matures. En outre, la consommation préférentielle d'entités aliphatiques, voire aromatiques que provoque ce processus conduit à mimer une dégradation thermique. Dans le chapitre suivant nous nous attachons à démontrer qu'une telle augmentation de T_{max} peut se produire à faveur d'une oxydation à température modérée.

PLANCHE V macéraux des charbons et marques d'altération**observation en lumière réfléchie naturelle (sans indication) ou sous excitation UV**

- a assemblage classique de macéraux - de bas en haut : une bande d'un gel pur de télcollinites comprenant des framboïdes – tapis microbiens ou lits d'alginites, globules de résinite et quelques inertodétrinites cimentées par de la desmocollinite (échantillon RB 10, n° 10; La Béraudière; Saint. Etienne)
- b même cliché qu'en (a) mais sous excitation UV; les macéraux du groupe des liptinites fluorescent dans les jaunes (échantillon RB 10, n°10; La Béraudière; St. Etienne),
- c assemblage classique de macéraux - de bas en haut : un gel de desmocollinite englobant de la matière minérale (argile probable) suivi par un lit de fusinite et enfin un gel pur de télcollinite (échantillon RB 10, n°10; La Béraudière; St. Etienne)
- d grande plage homogène typique de télcollinite faiblement poreuse reconnue dans les charbons matures (échantillon PN1, n°28; terrils du puits Poule Noire; St. Etienne)
- e critères optiques des effets de l'oxydation : réseau de microfractures caractéristiques observées sur une télcollinite (échantillon RG2, n°40, compartiment Est, Graissessac)
- f réseau de microfractures d'origine microtectonique à partir duquel s'en développent d'autres attribuables à l'oxydation (échantillon G42, n°23; Les Rieux; Saint-Etienne)
- g critères optiques des effets de l'oxydation : franges de réflectances négatives accompagnant les microfracturations; les effets de l'oxydation se marquent également par un accroissement de la porosité sur les parties encore saines des télcollinites (échantillon Gf, n°22; Les Rieux; Saint-Etienne)
- h critères optiques des effets de l'oxydation : télcollinite altérée accompagnée par une forte porosité et un développement, en bordure, de microfractures (échantillon RG2, n°40; compartiment Est; Graissessac)

Légendes

desmo	desmocollinite
framb	Pyrite framboïdale
f<0	frange négative
inertod	inertodetrinite
MM	Matière Minérale (cortège minéral accompagnant la MO)
mf	micro-fractures
mft	micro-fracture d'origine micro-tectonique
φ	porosité
telo	telocollinite



LE T_{max}

UN PARAMETRE D'OXYDATION DES CHARBONS MATURES?

Selon les résultats acquis dans le chapitre précédent, les marques d'altération enregistrées par les charbons anomaliques se rattachent à un processus d'oxydation sans que nous puissions y déceler des critères thermiques. Nous avons non seulement pu préciser quelles étaient les fonctions à l'origine de cet état oxydé mais aussi caractériser une forte proportion d'acides humiques totaux qui souligneraient plutôt un processus d'oxydation de température modeste.

Ce présent chapitre apporte des arguments irrévocables sur les conditions dans lesquelles s'est déroulée l'altération. Les méthodes mises en œuvre pour mener à bien ce travail consistent en double approche expérimentale et naturaliste.

Bien qu'elle ne puisse simuler véritablement une oxydation naturelle, la première est une oxydation artificielle à des températures modestes mais toujours inférieures à la PTME enregistrée par le charbon examiné. Les expériences ont été réalisées dans une étuve ventilée et sous un balayage d'air sec. L'échantillon G51, référence des échantillons anomaliques G42 et G43, a tout d'abord été chauffé à différentes températures. Ensuite, différents charbons, échantillon G51 inclus, ont été chauffés à température constante (110°C). Le choix, des échantillons traités de cette manière, a prioritairement été gouverné par la quantité de matériel mis à notre disposition. Il s'est d'abord porté sur l'affleurement de l'Alzou (Graissessac) avec, d'une part, le charbon mature Se42 qui peut être considéré de par ses paramètres comme un charbon de référence, et d'autre part, par Se43 qui semble se situer à un stade intermédiaire d'oxydation entre les charbons matures non altérés et de référence. A ces charbons nous avons également ajouté l'homologue anomalique de G51 : G42. Ainsi, les expériences d'oxydation ont porté sur quatre charbons matures, deux non altérés, un qui présente des signes évidents d'oxydation, et le dernier qui est profondément marqué par l'altération.

Systématiquement, les oxydats ont été analysés par pyrolyse RE6; certains ont aussi fait l'objet de mesures de la réflectance afin de pouvoir suivre l'évolution des deux paramètres de rang majeurs que sont le T_{max} et la réflectance de la vitrinite. Ces travaux ont été exposés dans un poster réalisé pour le congrès *"International Conference on Coal Science"* qui devait se dérouler à San Francisco, USA (annulé en raison des événements du 11 septembre), et ont aussi partiellement fait l'objet, d'un rapport GDR-FORPRO (Copard et Disnar, 2001), ainsi que d'un poster à l'*"International Meeting on Organic Geochemistry"* (Copard et al., 2001).

Afin de certifier si oui, ou non, une oxydation supergène était à même de provoquer l'accroissement de T_{max} , la caractérisation de profils d'altération supergène de charbons matures s'est avérée indispensable. Notre choix s'est porté sur deux affleurements provenant du Carbonifère d'Alès permettant de prélever le charbon à des distances croissantes du sol, sur plusieurs mètres de profondeur. Les charbons ainsi prélevés, de rang voisin de ceux qui s'étaient avérés anomaliques, ont été soumis à une étude géochimique (RE6) et optique (R_o , analyse macérale). L'aboutissement de ce travail a été la rédaction d'un article actuellement sous presse dans la revue *International Journal of Coal Geology*.

VI.1 Oxydation artificielle

1) Oxydation artificielle à différentes températures (Disnar et al., 2001)

L'échantillon de référence G51 a été soumis à une oxydation artificielle, selon le protocole mentionné dans la section III.5.2, et réalisée à différentes températures (75-100-125 et 150°C) pour des durées allant jusqu'à 120 jours. Les résultats sont présentés ci-dessous et ont été publiés dans les actes du congrès ICCS (Disnar et al., 2001)

Erroneous coal maturity assessment caused by low temperature oxidation.

J. R. Disnar¹, Y. Copard¹, J.-F. Becq-Giraudon², F. Laggoun-Défarge¹

¹ ISTO-UMR 6113 CNRS, Université d'Orléans, BP 6759, 45067 Orléans cedex2, France

² BRGM DR/LGM, Av. Claude Guillemin BP 6009, 45060 Orléans, France

Abstract

Previous work carried out on different outcrop coal samples from the French Massif Central revealed maturity anomalies which have first been attributed to high temperature oxidising fluids. These anomalies were characterised by variable and frequently high T_{max} values (up to ca 600°C) in disagreement with vitrinite reflectance ($R_r = 1.2$ to 2%). In addition, a very clear exponential-like decrease of Hydrogen Index (HI) together with an increase in Oxygen Index (OI) with increasing T_{max} was observed. Recently, an initially non-altered mature coal ($R_r=1.5\%$) has been subjected to an artificial oxidation at rather low temperature (110, 125 and 150°C) for durations of up to 6^{1/2} months. Whatever the temperature, this experiment has allowed to reproduce the geochemical changes displayed by the naturally altered coals. These observations oblige us to admit that the previously studied natural alteration process could have been caused by oxidation at moderate or even low temperature. This would eventually mean that, contrary to low mature samples, the weathering of highly mature coals is accompanied by an increase in T_{max} . With the associated HI and OI changes, such an alteration process would mimic a thermal evolution.

Introduction

Recently, the analysis of outcrop coals collected in various Carboniferous basins of the French Massif Central, has led us to envisage a specific alteration affecting mature coals ($R_r > 1.5\%$) [1]. This hypothesis was based on the disagreement between the vitrinite reflectance values (R_r expressed in %) and the T_{max} parameter (°C) of Rock-Eval pyrolysis, provoking conflicting data interpretation concerning the maturity level of these coals. Indeed, while their R_r values reflected a burial diagenesis, altered coals were characterised by abnormally high T_{max} values and low HI values (mgHC.g⁻¹TOC), frequently accompanied by high OI values (mg O₂.gTOC⁻¹). Since independent work on less mature coals ($R_r \sim 0.8\%$; [2,3]) did not show any variation of T_{max} during weathering, we ruled out such an option for our altered highly mature samples despite that they had been collected at outcrops.

Nevertheless, an accurate analysis of our data in a R_r / T_{max} diagram (fig. 1), reveals that, except for two samples, the T_{max} anomaly that affects highly mature coals does not affects slightly mature ones taken from a neighbouring area. Thus, in agreement with the independent work cited above [2,3], we admitted that these slightly mature samples ($R_r \sim 0.6\%$; fig. 2) were simply weathered as suggested by the decrease in HI values ($\text{mg HC} \cdot \text{g}^{-1} \text{TOC}$) together with the increase in OI values, without any T_{max} variation.

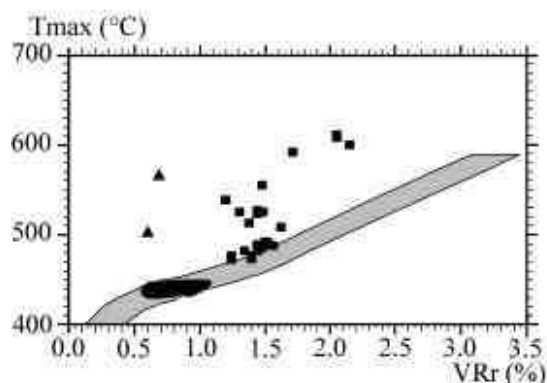


figure 1 : R_o/T_{max} diagram; the grey area corresponds to R_o/T_{max} correlation [4]. Full symbols correspond to the various Palaeozoic humic coals studied [1].

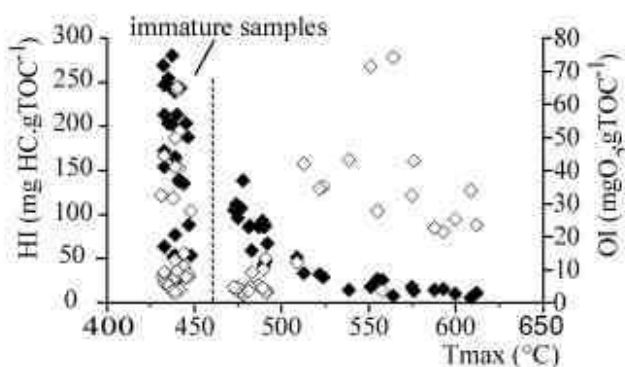


figure 2: $T_{max}/HI/OI$ diagram of the various Palaeozoic coals studied [1, unpublished data]. Full symbols correspond to HI values and empty ones to OI values. Note the invariance of the T_{max} values for the less mature samples.

The additional conclusion of these observations was to led us to envisage that weathering was likely to raise the T_{max} of highly mature coals (as is the case for OI while HI decreases). To verify this possibility, we have carried out a low temperature oxidation of an initially non-weathered highly mature coal in the laboratory. Then, we compared the experimental data with those from the previous field study [1].

Samples and methods

A finely-crushed non-altered coal (G51, Saint-Etienne), which exhibits a reflectance in agreement with T_{max} (indicating a Low Volatile Bituminous rank) as well as OI and HI, has been subjected to artificial oxidation (Tab.1). This is carried out in a ventilated drying oven at temperatures of 110, 125, and 150°C for durations of up to 6^{1/2} months (110°C only).

Rock-Eval® RE6 pyrolysis were performed according to the standard conditions [5] with a temperature program of 25°C.min⁻¹. The temperature reaches 650°C in the pyrolysis oven, and 750°C in the oxidation oven. Vitrinite reflectance measurements were carried out on a DMR XP Leitz microscope by means of a reflected white light, using (50x) oil immersion objective, following usual ICCP procedures.

Results and Discussion

Geochemical data and vitrinite reflectance values are given in Table 1. Whatever the temperature, HI decreases with a concurrent increase in OI, with respect to the oxidation time. For a given oxidation duration, the HI decreases as the OI increases with increasing temperature; the effect becoming more pronounced at higher temperatures. In addition T_{max} noticeably increases with the oxidation time but exhibits different rates according to the experimental temperatures (fig. 3). For example, the same T_{max} increase is provoked by an

oxidation of 6^{1/2} months at 110°C and of 4 months at 125°C. At higher temperature (150°C) the sample analysis shows a drastic increase in T_{max} (80°C) after just over 2 weeks (17 days).

samples	time (d)	Rr (%)	T_{max} (°C)	HI (mgHC/gTOC)	TOC (%)	OI (mgCO ₂ /gTOC)
G51 raw	0	1.51	490	86.7	75.4	4.0
110°C	6	n.d.	489	92.4	84.1	4.3
	17	1.45	490	84.0	81.4	6.0
	80	1.45	497	63.9	82.2	8.5
	125	n.d.	502	62.4	81.9	10.3
	193	1.49	508	60.1	77.3	12.8
125°C	2	1.5	493	87	87.4	5.7
	7	1.51	494	69	86.5	9.8
	120	1.48	515	36	82.2	24.4
150°C	7	n.d.	520	38	71.0	18.9
	17	1.5	568	27	73.0	29.0
G42 raw	0	1.46	575	17.5	57.4	32.4

Table 1 : RE6 parameters and reflectance of raw and oxidized coals

Contrary to the T_{max} , the reflectance appears to be independent of the temperature / time. Indeed, whatever the temperature and the time, this parameter remains constant, within the limits of experimental uncertainty, exhibiting values similar to those displayed by the raw sample (i.e. 1.5%). Considering the close relation between reflectance and maximum burial paleotemperatures [6], the maximum experimental temperatures are lower than those recorded by the sample G51 during diagenesis (i.e. 170°C vs 150°C). Therefore there is no artificial maturation of the sample G51 when it has been subjected to a temperature of 150°C during 17 days, as fully supported by the stability of reflectance values during the experiment.

From the geochemical point of view, HI and OI values could indicate a classical oxidative alteration as mentioned in many earlier studies [1,2,7,8]. Contrary to the independent work [2,3] concerning the weathering of low mature samples which exhibit no significant variation of the T_{max} , a linear increase of this parameter with respect to the oxidation duration is here clearly defined at any given experimental temperature for more mature coals. In addition, this trend is directly proportional to the increase in the oxidation temperature (fig. 3). Hence considering, the increase in T_{max} with the concurrent decrease in HI, could lead to overestimation of the maturity. For example, an increase in rank is observed between the raw sample (T_{max} =490°C, Low Volatile Bituminous) and the oxidised sample at 150°C (T_{max} =568°C, Semi-anthracite), without an accompanying augmentation in Rr.

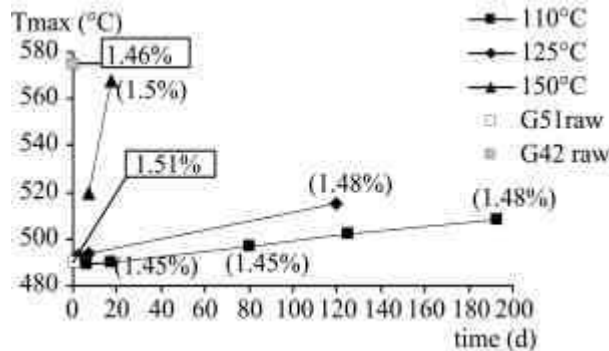


figure 3 : T_{max} (and Rr %) vs oxidation duration of sample G51 at different temperatures.

According to these results, the increase in the T_{max} , in the most severe experimental conditions (i.e. 150°C), is restricted to an oxidative process. Moreover, the rise of the T_{max} , may be subject to a kinetic control as suggested by the different slopes exhibited in Figure 3. Henceforth, it may be possible to link these experimental data with the oxidative alterations defined on the mature samples collected at the outcrops [1].

In fact, sample G51 has an altered counterpart G42 (Tab.1), with a similar reflectance (1.46%). G42 that has been sampled in a seam located just above that of sample G51, exhibits the same characteristics as those seen in the coals which have been supposedly oxidised by hydrothermal fluids [1]. However, the comparison between this natural sample with the sample oxidised at 150°C, reveals close similarities: an abnormally high T_{max} associated with high values in OI and a low value in HI, without any significant increase in Rr. These observations oblige us to reconsider the oxidative and warm process previously supposed [1]. Thus, we can envisage a new hypothesis promoting an increase in the T_{max} of mature coals by oxidation at moderate or even low temperature. With the accompanying lowering of HI values, this process mimics a thermal degradation. This hypothesis is also supported by the analysis of a deepening mature coal seam which show a progressive increase in T_{max} with decreasing distance of the sample from the surface, whilst the Rr remains constant [9].

Conclusions

Although our experimental procedure does not correspond to a natural oxidation, the artificial oxidation of a mature coal at low temperature (Low Volatile Bituminous), and notably, the behaviour of overall studied parameters, is in agreement with a natural oxidation. Considering that our experiment have been carried out at temperatures lower than to those recorded during thermal diagenesis, the increase in T_{max} could therefore be interpreted as a consequence of the oxidation only. In this case, T_{max} could be considered as a marker of the oxidation intensity rather than a rank parameter.

These observations oblige us to revise our previous interpretation concerning the warm, oxidative and post-coalification process [1] affecting various mature coals collected at outcrops in Graissessac [1] and Saint-Etienne (unpublished data) basins. These anomalies, similar to those characterised in this study, could be attributed to an oxidation at low temperature such as weathering.

Finally, this close relation in the evolution of T_{max} and HI parameters, controlled by a low temperature oxidation and mimicking a thermal alteration, oblige us to harbour some very strong reservations concerning the analysis of any post-diagenetic organic matter-rich samples taken at outcrop. However, contrary to T_{max} , Rr does not change significantly with incipient and even notable weathering and thus allows liable maturity assessment.

References

1. Copard Y., Disnar J. R., Becq-Giraudon J. F. & Boussafir M. (2000). – Evidence and effects of fluid circulation on organic matter in intramontane coalfields (Massif Central, France). *International Journal of Coal Geology*, **44**, 49-68.
2. Lo H. B. & Cardott B. J. (1995). – Detection of natural weathering of Upper Mc Alester and Woodford shale, Oklahoma, U.S.A. *Organic Geochemistry*, **22**, 1, 73-83.
3. Landais P., Monthieux M. & Meunier J. D. (1984). – Importance of the oxidation / maturation pair in the evolution of humic coals. *Organic Geochemistry*, **7**, 3-4, 249-260.
4. Teichmüller M. & Durand B. (1983). – Fluorescence microscopical rank studies on liptinites and vitrinites in peat and coals, and comparison with results of the Rock-Eval pyrolysis. *International Journal of Coal Geology*, **2**, 197-230.
5. Lafargue E., Marquis F. & Pillot D. (1998). – Rock – Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production, and soil contamination studies. *Revue de l'Institut Française du Pétrole*, **53**, 4, 421-437.

6. Barker C. E. & Pawlewicz M. J. (1994). – Calculation of vitrinite reflectance from thermal histories and peak temperatures. In *ACS Symposium Series 570, Vitrinite Reflectance as a Maturity Parameter, Applications and Limitations*. Mukhopadhyay P. K. & Dow W. G. Eds. Chapter 14, 216-229.
7. Landais P., Monthieux M. & Meunier J. D. (1984). – Importance of the oxidation / maturation pair in the evolution of humic coals. *Organic Geochemistry*, **7**, 3-4, 249-260.
8. Landais P. & Rochdi A. (1993). – In situ examination of coal macerals oxidation by micro-FT-i. r. spectroscopy. *Fuel*, **72**, 10, 1393-1401.
9. Copard Y., Disnar J. R. & Becq-Giraudon J. F. - Erroneous maturity assessment given by Rock-Eval parameters (T_{max} and IH) on highly mature wheathered coals. Submitted to the *International Journal of Coal Geology*.

2) Oxydation artificielle à température constante

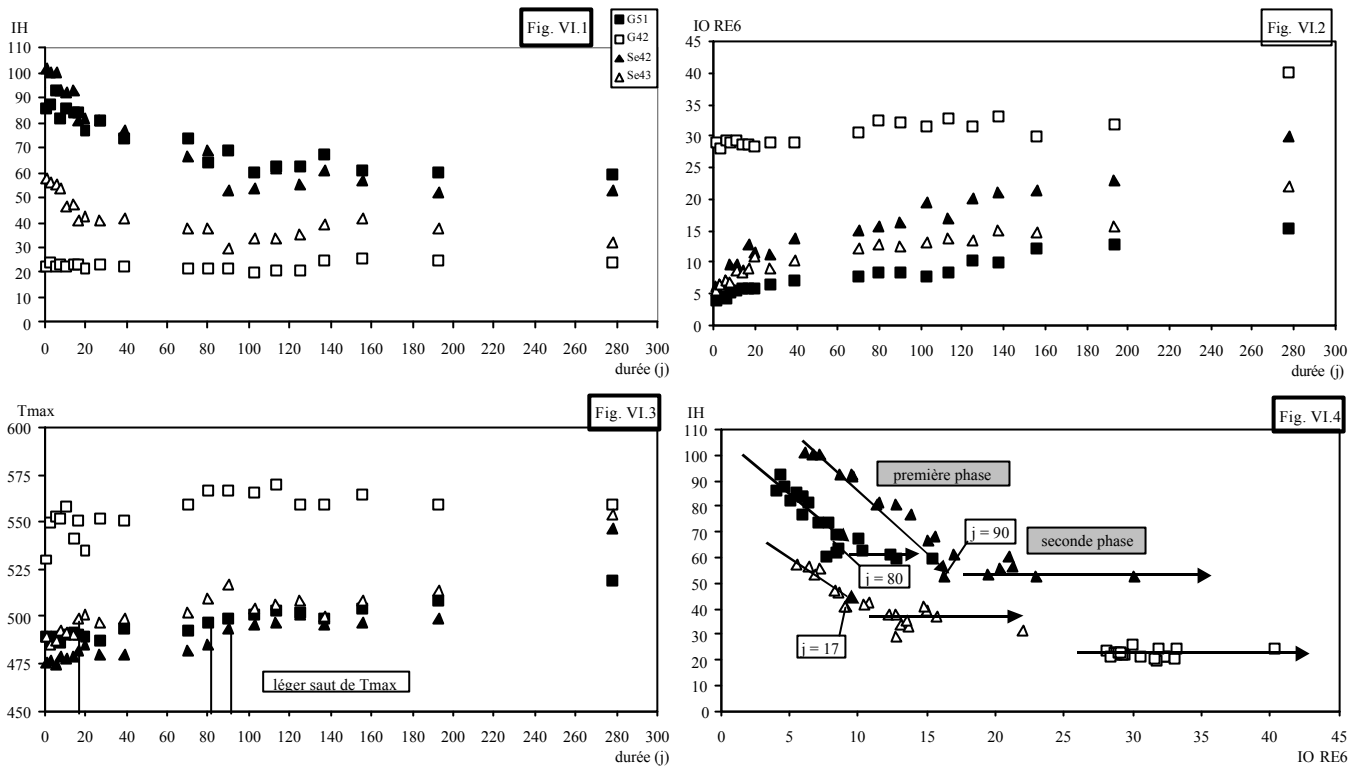
Après l'oxydation de l'échantillon G51 à des températures variables, d'autres expériences ont été effectuées sur ce même échantillon G51, ainsi que sur son homologue altéré G42, mais également sur les échantillons Se42 et Se43 de Graissessac, toujours selon le même protocole expérimental mais à une température fixée à 110°C, durant 278 jours. L'objectif de cette approche est de comparer les résultats du traitement appliqué à un échantillon de référence (G51) et à son équivalent altéré (G42), ainsi qu'à un échantillon ayant atteint un état d'oxydation intermédiaire Se43 (Tab. V.1), avec le charbon de référence Se42. Les résultats d'analyse (pyrolyse RE et mesures de réflectance) des oxydats obtenus à l'issue de ces diverses expériences sont reportées dans le tableau AVI.1.

Hormis pour G42, le diagramme de la figure VI.1 montre deux stades distincts dans la chute que l'IH enregistre avec la durée du traitement thermique. La forte décroissance initiale de l'IH constatée pour les trois autres échantillons, se poursuit jusqu'au 17^{ième} et 80^{ième} jours de l'oxydation, selon les cas examinés. Toutefois, les échantillons de Graissessac se caractérisent par une diminution de l'IH plus importante que celle qu'enregistre G51. Dans le détail, Se43 se démarque par une première étape qui se conclut plus rapidement que son homologue de référence Se42. Cette drastique décroissance – pour Se42 l'IH a déjà chuté de près de 30% de sa valeur initiale à 39 jours – est suivie par une diminution lente, voire un maintien de l'IH jusqu'à la fin de l'expérience. En effet, durant les 200 jours suivants, on ne perd plus que 20 à 25 % de la valeur de l'IH_{80jours}, dans les trois cas examinés.

Cette perte en hydrogène est conjointement accompagnée par un gain en oxygène qui, selon la figures VI.2, se déroule également en deux étapes, les durées de ces étapes étant de plus, à peu près identiques à celles définies pour l'IH. En effet, la première étape se marque par un gain rapide en oxygène jusqu'au 20^{ième} jour, notamment pour les échantillons de Graissessac. Ensuite, en parallèle de la deuxième phase de perte d'hydrogène plus lente que la première, la teneur en oxygène augmente encore, mais plus lentement que durant de la phase précédente. Il est à noter que les paramètres IO CO et IO CO₂ ne permettent pas d'individualiser d'autres étapes que celles déjà définies par l'IO RE6 (Fig. VI.2).

Au total, au terme des expériences, l'IO RE6 a été multiplié par un facteur 4 à 5 pour les échantillons non oxydés. En revanche, il semble que l'échantillon anomalique G42 n'a pas incorporé plus d'oxygène qu'il n'a perdu d'hydrogène.

L'évolution du T_{max} (Fig. VI.3) s'accorde en tout point avec celle décrite dans le paragraphe V.1.1 : ce paramètre enregistre bien une augmentation progressive de la thermostabilité des liaisons des oxydats, mais seulement à partir d'une certaine durée d'oxydation; nous reviendrons sur ce point dans la discussion. Seul, G42 n'enregistre pas cette augmentation de T_{max} , les fluctuations des valeurs observées provenant, pour l'essentiel, des incertitudes de mesures liées à la forme du pic S₂. Au terme du chauffage, à 278 jours, contrairement à l'échantillon G51 dont le T_{max} suit une progression quasi linéaire tout au long de l'expérience, les deux échantillons de Graissessac, Se42 et Se43, montrent une augmentation brutale du T_{max} , de +48 et +40°C respectivement, par rapport à leurs T_{max} précédents, à 193 jours. *A contrario*, et en accord avec ce que nous avons observé dans le paragraphe précédent, les valeurs de la réflectance n'évoluent pas et affichent celles de l'échantillon brut de départ.



Figures VI. 1 à 4 : diagrammes confrontant les paramètres RE6 avec la durée, exprimée en jours, de l'oxydation artificielle

carrés noirs : échantillon G51 – carrés blancs : échantillons G42 – triangles noirs : échantillons Se42 – triangles blancs : échantillons Se43

Fig. VI.1 : diagramme IH / durée

Fig. VI.2 : diagramme IORE6 / durée

Fig. VI.3 : Tmax / durée : les lignes correspondent au moment où se produit le léger saut de Tmax pour les échantillons G51, Se42 et Se43

Fig. VI.4 : diagramme IH / IORE6 : les premières et secondes phases de l'oxydation correspondent à celles citées dans le texte. Est également mentionné le moment à partir duquel se produit le changement de stade d'oxydation pour chaque échantillon.

3) Discussion

Les résultats obtenus à température constante et à différentes températures s'accordent parfaitement avec des processus classiques d'oxydation artificielle tels que ceux décrits dans le paragraphe II.2.2.4. En effet, conjointement à une perte en hydrogène, on note un gain en oxygène, avec une intensité de la chute en hydrogène proportionnelle à l'augmentation du gain en oxygène.

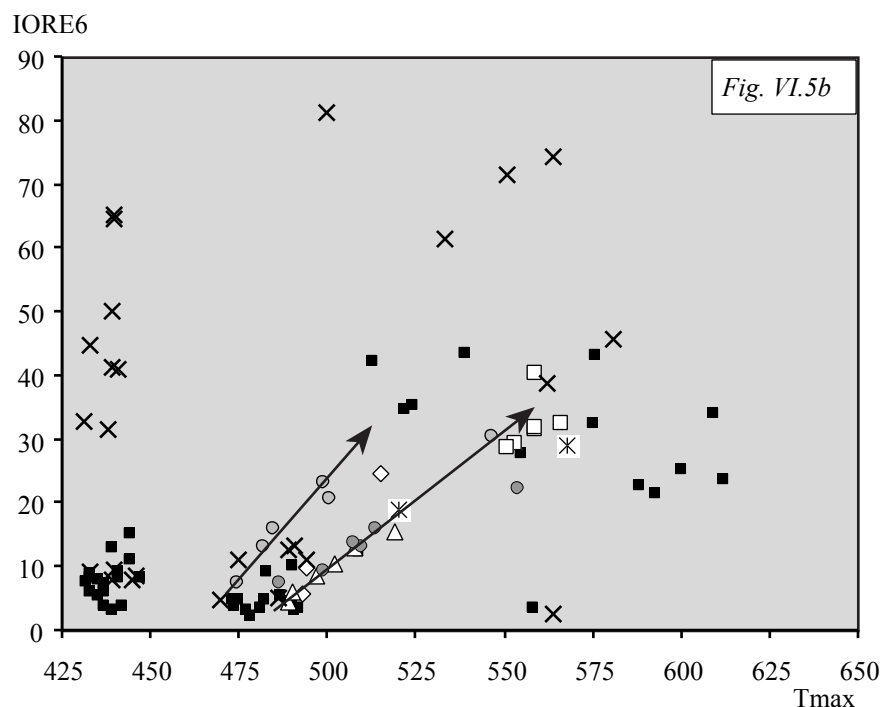
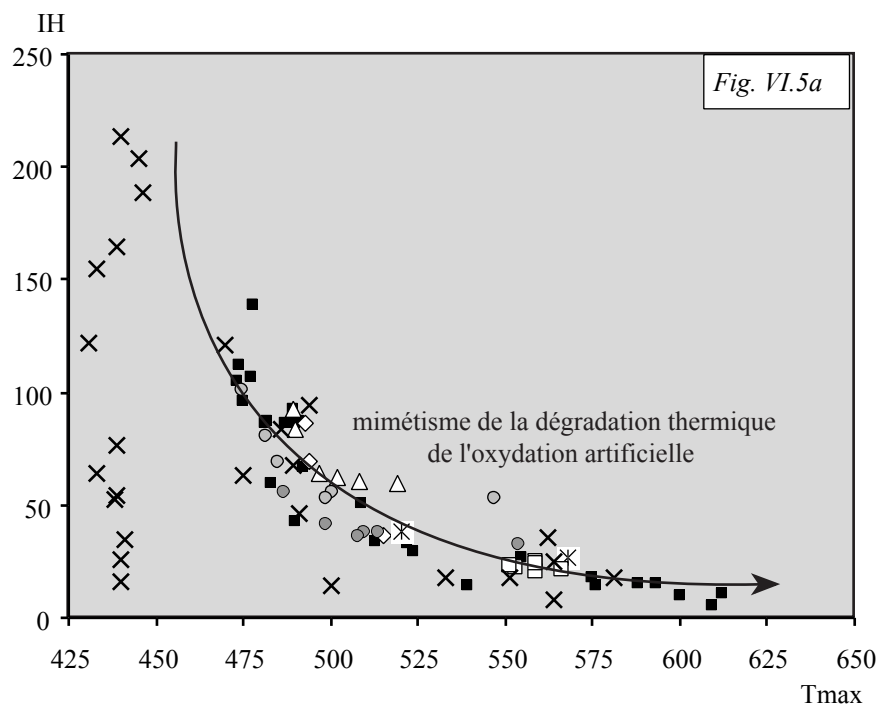
Ce constat n'est pas sans rappeler les résultats obtenus par Joseph et Oberlin (1983) qui ont défini différents stades d'oxydation de divers substrats, à partir de l'évolution de leurs rapports atomiques (II.2.2.4). L'analyse de la figure VI.4, révèle également les deux stades d'oxydation précédemment définis mais permet de mieux les préciser en les corrélant avec les étapes distinguées par Joseph et Oberlin (1983). La première phase que nous observons pour

les 3 échantillons peu ou faiblement oxydés est équivalent de l'étape n°2 de ces auteurs. Cette étape se marque par des réactions de réticulation, qui provoquent respectivement une diminution de l'IH et une augmentation de l'IO RE6. La seconde étape débiterait au moment où l'IH se stabilise à des valeurs proches de 50 mHC.g⁻¹COT pour G51 et Se42 et pour des valeurs comprises entre 30 et 40 mHC.g⁻¹COT pour Se43, elle correspondrait donc à l'étape n°3 des deux auteurs précités, qui se singularise par un unique et lent gain en oxygène. *A contrario*, l'échantillon G42, déjà fortement oxydé comme l'atteste notamment le fait qu'il ne présente pas de diminution notable de son hydrogène, aurait dès avant les expériences, atteint le troisième stade défini par ces mêmes auteurs. La relative stabilité de l'IO RE6 de cet échantillon implique qu'il ne peut plus gagner d'oxygène, autrement dit, que tout se passe comme si tous les sites potentiellement accepteurs d'oxygène étaient déjà occupés par cet élément.

En combinant les informations apportées par ce dernier diagramme, avec les données brutes des 4 échantillons présentées dans le tableau V.1 ainsi que celles des oxydats (Tab. AVI.1), il semble que notre 2^e stade (i.e. étape 3 de Joseph et Oberlin, op.cit.) est acquis d'autant plus rapidement que l'échantillon de départ est pauvre en hydrogène (Fig. VI.4). Autrement dit, en extrapolant ce résultat pour des charbons humiques non oxydés et de rang varié et compte tenu des évolutions que suivent ces charbons dans un diagramme de Van Krevelen (ou dans un pseudo Van Krevelen : IH vs. IO), ils atteindraient d'autant plus vite ce stade réactionnel qu'ils seraient de rang élevé. Ce constat paraît s'accorder avec les conclusions des travaux de Joseph (1982) sur l'oxydation de substrats organiques variés.

Hormis le résultat classique concernant l'évolution des différents indices d'hydrogénation et d'oxygénation de ces MO face à une oxydation stricte, le résultat majeur de cette étude est l'accroissement du T_{max} qui survient d'autant plus rapidement que la température d'oxydation est élevée (tout en restant inférieure à celle de la PTME correspondante). En dépit de cette élévation du T_{max} la valeur de réflectance ne change pas. Cette observation suggère donc que l'augmentation du T_{max} semble être soumise à un contrôle cinétique comme le suggèrent les différentes pentes observées dans la figure 3 de l'acte de congrès. Comme le montrent les figures VI.5a et b, il dès lors possible d'établir un lien direct entre les données expérimentales et les altérations oxydatives mises en évidence sur des charbons matures prélevés à l'affleurement (Copard et al., 2000). Dans ces deux figures, quelle que soit la température expérimentale, nos données reflètent celles des charbons anomaux supposés altérés par l'action d'un fluide chaud et oxydant, notamment les homologues oxydés G42 et Se2-Se6 des échantillons de référence G51 et Se42 (Copard et al., 2000).

En outre, en ne tenant pas compte des incertitudes de mesure des valeurs de T_{max} , il est possible de rattacher l'augmentation de la valeur de ce paramètre à une des deux étapes précédemment mises en évidence. En effet, on note un léger saut de T_{max} qui coïnciderait avec le passage entre les deux stades soit au 80^{ième}, 90^{ième}, et 17^{ième} jours respectivement pour G51, Se42 et Se43. Ultérieurement, le processus de "thermostabilisation" de la MO dont l'augmentation du T_{max} semble s'acquies de façon monotone tout au long de l'expérience sauf éventuellement pour le dernier prélèvement des échantillons de Graissessac.



- × Copard et al. (2000)
- présent travail
- Se42 110°C
- Se43 110°C
- △ G51 110°C
- G42 110°C
- ◇ G51 125°C
- ⊗ G51 150°C

Figure VI.5a-b : diagramme IH(a) -IORE6(b) / Tmax regroupant l'ensemble des échantillons examinés au cours de ce travail, ceux provenant de Copard et al. (2000) et ceux issus des expériences d'oxydation artificielle. Noter l'étroit mimétisme de la dégradation thermique par l'oxydation tant naturelle qu'artificielle et les corrélations IO RE6 / Tmax selon l'augmentation de l'intensité de l'oxydation

VI.2 Oxydation naturelle

1) exemple des profils d'Alès (Copard et al., sous presse).

Deux profils d'altération supergène d'affleurements de charbons matures ont été échantillonnés dans le bassin Carbonifère d'Alès. Ce sont des charbons humiques de rang égal ou supérieur à ceux des échantillons anomaliques de Saint-Etienne et de Graissessac précédemment étudiés (voir tableau joint dans l'article). Selon ce qui précède, cette contrainte de rang était une condition nécessaire et suffisante à toute comparaison entre ces nouveaux prélèvements et ceux préalablement analysés. Une seconde contrainte concernait le choix des affleurements : ceux-ci devaient obligatoirement permettre d'observer un profil d'altération supergène complet, soit, pour des couches de charbons d'épaisseur médiocre (quelques décimètres), un fort pendage entraînant de fortes variations de recouvrement du charbon, depuis la surface. L'étude de ces charbons a conduit à la rédaction d'un article, présenté ci-dessous (Copard et al., sous presse) à paraître dans la revue *International Journal of Coal Geology* à l'heure où ce mémoire de thèse est imprimé.

Erroneous maturity assessment given by T_{max} and HI Rock-Eval parameters on highly mature weathered coals.

Y. Copard¹, J. R. Disnar¹, J. F. Becq-Giraudon²

¹ISTO, UMR6113 du CNRS, Université d'Orléans, 45067 Orléans Cedex, France

²BRGM, Av. Claude Guillemin, B.P. 6009, 45060 Orléans, France

Abstract

Two sets of mature coals have been collected at outcrop on two dipping coal seams in the Alès Carboniferous coalfield (Massif Central, France). Visual examination, petrographic observations, and Rock-Eval pyrolysis studies unequivocally suggest that these coals have been weathered, the intensity of this alteration increasing progressively towards the soil. According to the reflectance (R_r) values of 1.7-1.8%, these coals have reached low volatile bituminous rank. In contrast to the reflectance, which does not exhibit any marked variation along the studied sections, T_{max} , although classically considered as a rank parameter, increases progressively with decreasing distance from the surface. This T_{max} increase is accompanied by a decrease in the Hydrogen Index (HI) and with an increase in Oxygen Index (OI). All these changes are undoubtedly consequential to weathering. Thus in the present case, T_{max} must be not considered as a maturity indicator, but as an oxidation parameter like OI and the O/C atomic ratio. This conclusion is also supported by the positive correlation between T_{max} and proportion of oxidised vitrinites (i.e. bearing oxidation marks) provided by maceral analysis. This peculiar behaviour of T_{max} in response to the weathering of mature coals is in total contrast with its invariance during low-mature coal alteration. This finding obliges us to moderate or even to revise the conclusions of a previous work on mature coals sampled at outcrop (Copard et al., 2000) where higher T_{max} than expected from R_r values, were supposed to have been necessarily caused by warm (and oxidizing) fluids.

Keywords: Rock-Eval, maturity, weathering, mature coal, maceral analysis, vitrinite reflectance

1. Introduction

A previous study of some mature coals sampled in various intramontane basins of the French Massif Central (Copard et al., 2000) led us to the hypothesis that most of them have been affected by the circulation of warm and oxidising fluids. As revealed by vitrinite reflectance (R_r) values between 1.5 and 2%, these coals are highly mature, this maturity level being assumed to have been reached in the course of burial diagenesis, near the end of the Palaeozoic (Copard et al., 2000). However, a variable, but higher, degree of maturity was frequently suggested by Rock-Eval T_{max} values higher than those normally expected from the vitrinite reflectance measurements. These anomalously high T_{max} values were accompanied by variable, but generally low, Hydrogen Index values (HI in mg HC.g⁻¹TOC) and, frequently, high Oxygen Index values (OI mg O₂.g⁻¹TOC). Since other observations on low mature coals from the Détroit de Rodez (Copard et al., 2000) and independent work (Lo and Cardott, 1995) provided clear evidence for the absence of any variation of T_{max} consequential to weathering, we concluded that the anomalous features of our mature samples – high T_{max} , low HI, and high OI values – necessarily resulted from the combined action of heat and an oxidant, and thus, had been caused by warm and oxidising fluids.

In addition to this unusual behaviour of the T_{max} parameter, petrographic observations carried out on these altered coals have revealed some micro-cracks in vitrinite particles sometimes accompanied by rims with a lower reflectance than that of the inner part of the

studied particles. These observations, exclusively encountered in the altered coals suggested that these scars had been caused by the hypothetical hydrothermal fluids.

However, the doubt expressed by J. Koch (pers. com., 2000) on our interpretation and the analogies between the alteration rims presented by our samples and those observed on weathered samples (Marchioni, 1983, Ingram and Rimstidt, 1984) led us to re-examine our data. If we view a large set of data from low to highly mature coals in a Rr / T_{max} diagram (Fig.1), it is obvious that, except for two low mature samples from Argentat, the T_{max} anomalies affect exclusively mature coals ($Rr > 1.5\%$). The less mature coals ($0.5 < Rr < 0.9\%$) were, more often than not, subjected to weathering as suggested by the decrease in their HI values concomitant with the increase in their OI values, without any T_{max} variation. This contrasting behaviour between low and highly mature coals, all taken at outcrop, implies that there is a possibility that the variations of T_{max} , that are preferentially observed for the highly mature coals, might effectively be a simple and direct consequence of their high degree of maturity.

In order to verify this possibility, we collected two new sets of coals with a comparable rank to those of our previous study (Copard et al., 2000). These coals have been sampled at outcrop on two dipping seams that have been unequivocally affected by weathering, but in decreasing intensity with increasing depth. These new samples were submitted to the same analysis as the previous ones (Copard et al. 2000) for comparison, and to assess the rôle of weathering on the main geochemical and petrographical parameters of the new material.

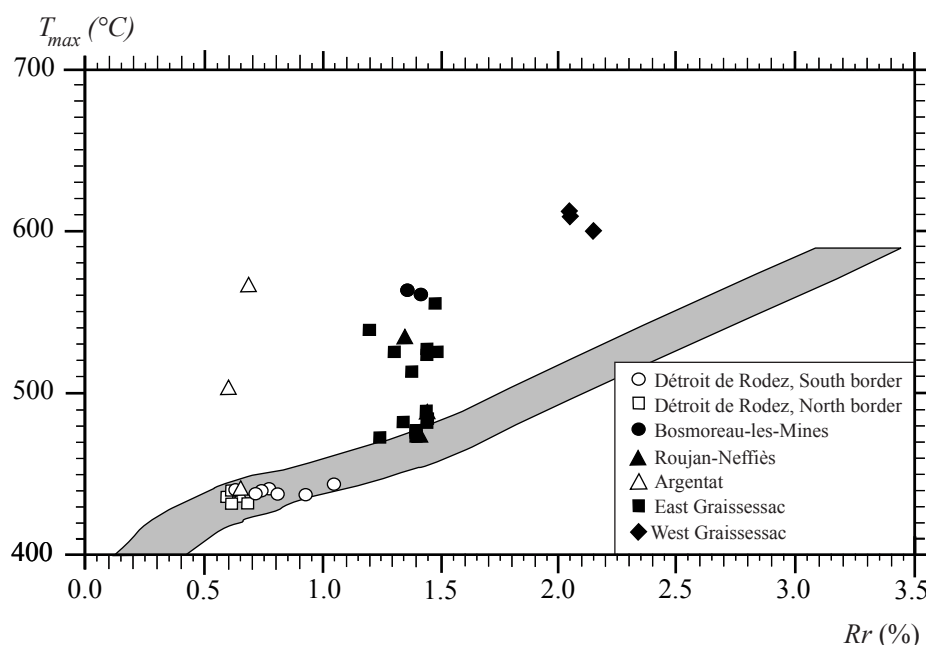


Figure 1: Rr / T_{max} diagram (after Copard et al., 2000), the grey area corresponds to the Rr / T_{max} correlation of Teichmüller and Durand (1983).

2. Samples and methods

2.1. Sampling

Two sets of seven samples were collected at outcrop along two dipping coal seams (A2n and A3n) in the Carboniferous Alès basin (Fig. 2). The hangingwall and footwall rocks of these coal seams are essentially massive sandstones. The sharp dip of these two ca. 0.5-m thick seams also entails a thickening of the overburden with increasing depth and, thus, a progressive reduction of weathering (Fig. 3).²

¹le lecteur est conduit à se référer à la figure équivalente I.7 du chapitre I.

²le lecteur est conduit à se référer à la figure équivalente I.8 du chapitre I.

2.2. Analytical methods

Random vitrinite reflectance measurements (R_r expressed in %) were carried out with a DMR XP Leitz microscope, following usual ICCP procedures, and using an oil immersion objective (50x). Measurements were made in the inner, and visually unaltered part of the telocollinite particles.

Maceral analyses, based on 500 points, were carried out following pre-defined increments and using UV excitation (other explanations in text). The proportion of oxidised vitrinites was determined after the number of counts made in the weathered parts of telo- and desmocollinite particles, i.e. in the cracks and alteration fringes or in their immediate vicinity. Then, the so-called "petrographic oxidation index" represents the ratio of the number of counts made in visually oxidised and non oxidised parts of vitrinite particles, respectively.

RE6 pyrolysis (Vinci Technologies[®]) was performed under standard conditions with a temperature program of $25^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. The final temperature reaches 800°C in the pyrolysis oven and 850°C in the oxidation oven. This analysis provides the following parameters: T_{max} (expressed in $^{\circ}\text{C}$), HI (expressed in $\text{mgHC g}^{-1}\text{TOC}$), OI CO, and OI CO₂ (expressed in mg CO and $\text{CO}_2 \text{ g}^{-1}\text{TOC}$, respectively). In addition, the apparatus also provides another oxygen index called OI RE6 which is weight sum of OI CO and OI CO₂ and is expressed in $\text{mgO}_2 \text{ g}^{-1}\text{TOC}$ (Lafargue et al., 1998).

3. Results

3.1. Significant macroscopic traits of the oxidative alteration of coals

For the two outcrops, the coals collected just below the soil surface present a dull and crumbly appearance. These samples are a brownish colour recalling that of humic substances. In contrast, the deepest samples (collected under a few meters of overburden) have a fresh and massive appearance. The latter are black in colour with a brightness and a cubic cleavage comparable to those of vitrain. According to these criteria, the alteration level of these two coal sets proportionately increases towards the soil. The samples could be classified in the reversal numerical order, from the less altered to the more altered, i.e. A20 to A26 for the seam A2n and A30 to A36, for seam A3n (Fig. 3). Factors involved in the alteration process are probably: the distance between sample and soil, the dip of the seam which might act as a drain because of the low permeability of the coal, and the physical properties, notably the permeability, of the rocks located on the hanging and foot walls of the seam.

3.2 Geochemical and optical data

The coal rank can be assessed by the vitrinite reflectance, which does not vary significantly along the considered sections (Fig. 4). Actually, R_r values slightly decrease towards the soil. However, this decrease, which only reaches about 0.1% for the section A2, remains in the range of experimental uncertainties and thus is not really meaningful. Average reflectance values which attain 1.72% and 1.82% for the outcrops A2 and A3 respectively, indicate these coals have a rank that places them among the low volatile bituminous coals according to the North American Classification (ASTM standard). This rank is the same as that of the anomalous highly mature coals previously studied by Copard et al. (2000).

In contrast to reflectance, the T_{max} values extend over a wider range: 489 to 594°C for section A2 and 496 to 598°C for section A3 (Tab.1). So, if T_{max} is to be considered a reliable maturity indicator (Espitalié et al., 1977), the samples having the lowest and the highest T_{max} ($>550^{\circ}\text{C}$) should have reached the wet and the dry gas zone, respectively. Concurrently to the increase in T_{max} , HI values drastically decrease even though OI values increase.

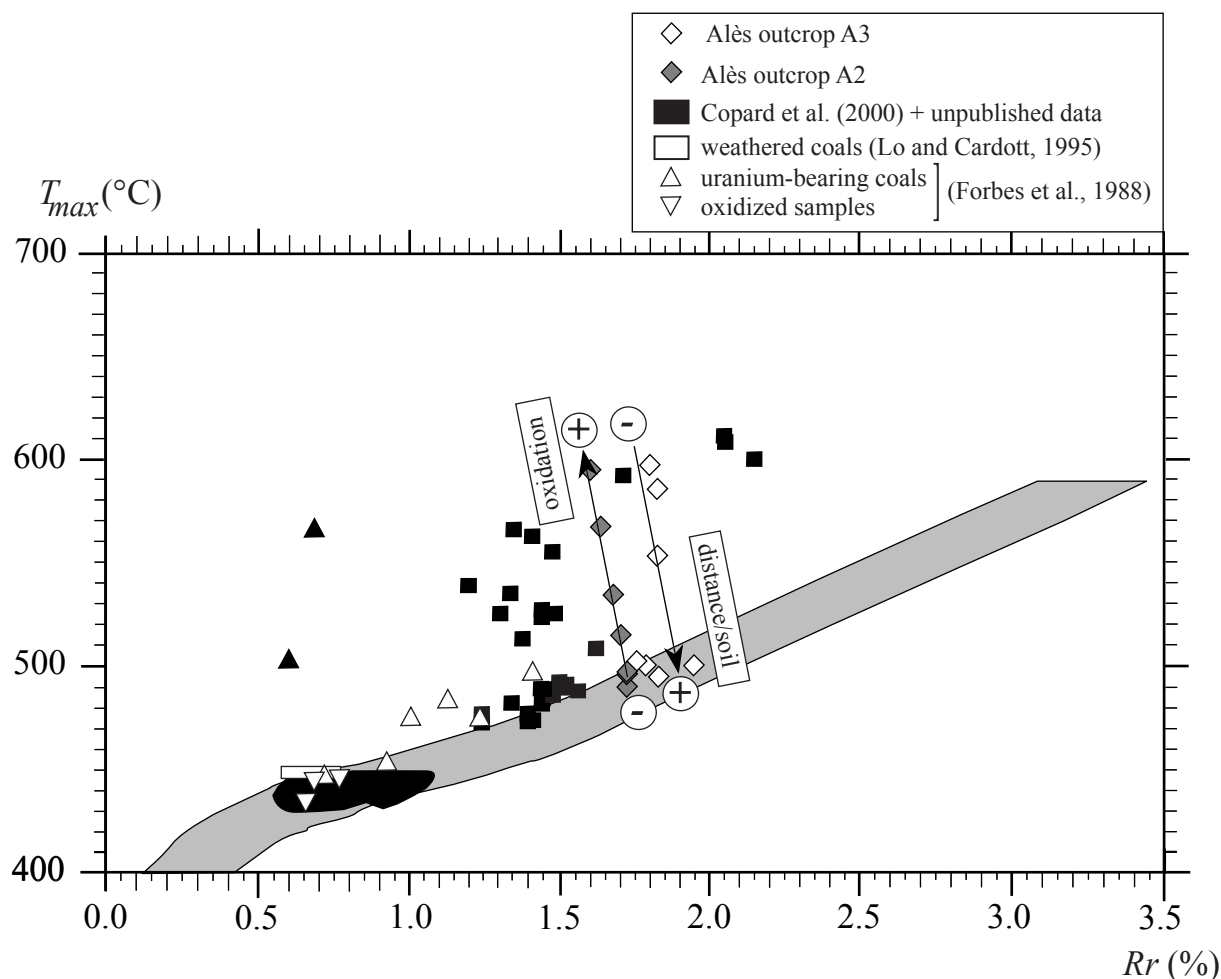


Figure 4: R_r / T_{max} diagram applied to the Alès coal samples and compared with those of previous studies, the grey area corresponds to the R_r / T_{max} correlation of Teichmüller and Durand (1983). Note that T_{max} values the Alès samples increase linearly towards the soil (whilst reflectance values exhibit a slight decrease) in contrast to those of previous studies that exhibited no significant variations of T_{max} values.

Petrographically, the more oxidised samples are affected by some micro-cracks, which, sometimes, exhibit lower reflectance spreading from the cracks towards the inner part of the vitrinite particle. Besides the major maceral groups identified in coals (ICCP, 1993), we have summed two maceral classes allowing the quantification of these oxidation stigmata recognised in vitrinites (telocollinite and desmocollinite) (Tab. 1). Without distinguishing these submacerals, the maceral composition of coals remains homogeneous and is dominated by the vitrinites (80%). Inertinites are rather scarce (between 4 to 12%), except for sample A24 which contains 21% inertinites. The remainder is composed of a mineral fraction (clays and quartz) and some liptodetrinites dispersed in desmocollinites (only determined in unoxidised samples). Despite coal rank, these liptodetrinites present a weak brown-orange fluorescence which suggest that they probably have a secondary origin.

samples	R_r (%)	T_{max} (°C)	HI (mg HC/gTOC)	OI (mgO ₂ /gTOC)	TOC (%)	vitritines (%)	fresh telo and desmocollin- -ites (%)	oxidised vitritines (%)	inertinites (%)	liptinites (%)	(oxidised/fresh) telo and desmocollinites
A20	1.72	495	75	2	77	83.6	73.9	0.0	9.6	3.4	0.0000
A21	1.72	494	84	3	80	90.2	80.9	0.0	6.0	1.8	0.0000
A22	1.72	499	83	4	80	89.6	83.5	0.0	7.0	2.4	0.0000
A23	1.67	533	39	22	67	90.8	57.9	24.2	6.2	0.0	0.4179
A24	1.70	514	53	7	70	75.2	70.2	3.2	21.0	0.6	0.0456
A25	1.63	567	22	39	56	94.6	47.4	38.3	4.8	0.0	0.8080
A26	1.59	592	19	40	59	91.0	42.6	38.9	3.6	1.0	0.9131
A30	1.83	496	82	2	74	89.0	91.7	0.2	6.0	2.0	0.0022
A31	1.79	502	72	4	73	91.2	95.0	0.4	5.4	0.8	0.0042
A32	1.76	505	84	4	54	81.8	92.4	1.0	11.6	1.0	0.0108
A33	1.95	501	78	3	73	83.8	94.3	2.1	10.2	0.6	0.0223
A34	1.82	558	30	24	61	84.2	77.2	18.3	9.6	0.4	0.2370
A35	1.82	586	20	36	57	83.0	71.1	26.0	11.6	0.0	0.3657
A36	1.80	598	14	50	42	81.4	69.3	25.3	4.0	0.0	0.3651

Table1 : RE6, vitrinite reflectance and petrographic data (maceral analysis based on 500 points), telocollinites and desmocollinites mainly constitute oxidised vitritines

(Landais et al., 1984; Landais, pers., 2000; com., Forbes et al., 1988), only a very slight increase in T_{max} has been observed (Fig. 4). It is this general consensus in the existing literature that led us to believe that the alteration of previously studied coals (Copard et al., 2000) could not have been induced by weathering but, instead, was the result of circulations of warm (and oxidising) fluids.

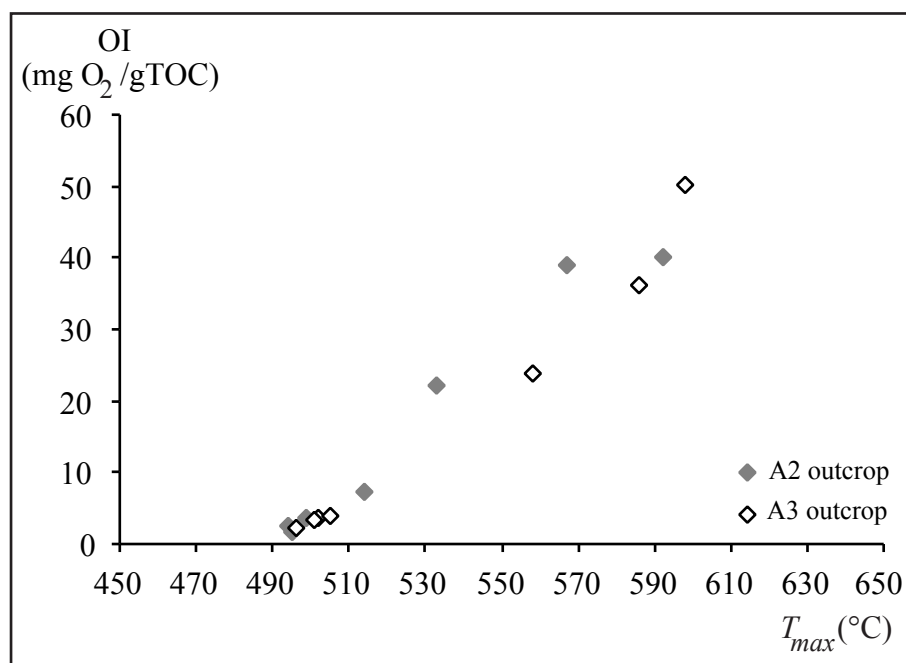


Figure 6: T_{max} vs OI RE6, T_{max} values increase concomitantly with OI values towards the soil.

However, since the studies mentioned above have been carried out on immature or slightly mature samples (diagenetic stage s.s.) the possible influence of the original maturity of the affected material must be considered. As the present behaviour of the overall parameter is similar to that already mentioned by Copard et al. (2000), it now seems likely that the coals mentioned in this previous study were similarly weathered. The high T_{max} values (506 and 560°C) of two low mature coals from Argentat (R_r 0.60 and 0.66% respectively; figs 1 and 4) provide direct evidence that the influence of the weathering on T_{max} is not strictly limited to very mature OM. However, as depicted by these two samples, which both have an HI of 9 and OI values of 62.3 and 96.23 respectively (Copard et al., 2000), the influence of the studied process on low mature coals is only effective during the very last stages of weathering, when the OM is very strongly dehydrogenated and has a high oxygen content.

By considering both new and previous results and the eventual rank effect, it would doubtless be difficult to differentiate the influence of weathering from that of oxidising hydrothermal circulations at moderate temperature, like those responsible to the genesis of some uraniferous deposits in sedimentary basins (Landais, 1980; Landais et al., 1984; Forbes et al., 1988).

Lastly, it is possible to assess the weathering duration. The relationship, between the degree of alteration of these coals with the distance from the sample to the soil, indicates that the studied alteration was certainly initiated after the last glaciation. This event has probably shaped the mountainous southern part of the French Massif Central and thus is responsible for its present relief, especially here for the existing geometric relation between the soil surface and the considered coal seams. So the beginning of this weathering dates obviously from the end of last glaciation, i.e. 10^4 years ago.

5. Conclusion

Our results unambiguously suggest that weathering, when it is effective for a long time, is able to raise considerably the T_{max} values of already mature organic matter (maximum burial temperature higher than 100°C in the examined case). This increase in T_{max} is accompanied by a concurrent decrease in HI that mimics classical thermal maturation. In the case of weathering, T_{max} must be considered as a parameter measuring the oxidation intensity and it loses its significance as a rank parameter. It thus provides the same information as OI, O/C atomic ratio and the various related petrographical indices (Marchioni, 1983; Lo and Cardott, 1995). In contrast to T_{max} , vitrinite reflectance allows a meaningful maturity assessment of weathered highly mature coals.

Since low temperature weathering is capable in itself to provoke a rise in T_{max} of highly mature organic matter, such an effect cannot be easily distinguished from an alteration caused by warm and oxidising fluids like those that are responsible for ore genetic events. Actually, weathering is also susceptible to increase the T_{max} of low mature coals (e.g. $Rr = 0.70\%$) but only during the very last stages of the alteration process when IH is very low ($< 10\text{mgHC g}^{-1}\text{ TOC}$) and OI very high ($> 60\text{mg CO}_2 \text{ g}^{-1}\text{ TOC}$).

According to our results, and by extrapolating to the previous studies, it would be also very difficult to discern a weathering affecting mature coals with an analogous syn-diagenetic process, such as that characterised by Landais et al. (1984) for the lignite collected at Cottonwood, Colorado (USA).

Contrary to previous assumptions (Bréhéret and Herbin, 1987), the results of the present study show that much care must be taken when studying the organic content of samples from outcropping formations. Similar care must be taken for core or mine samples that might have been subjected to alteration by meteoric waters.

Acknowledgements

The authors would like to thank Dr J. Koch for these judicious comments allowing the debate our previous hypothesis concerning the oxidising and warm fluids.

References

- Bréhéret J. G., Herbin J. P., 1987.** Matière organique : validité des données d'affleurement montrée sur un exemple crétacé moyen dans le bassin vocontien (SE de la France) ; corrélations entre les données de surface et de forage. C. R. Acad. Sc. 305, II, 199-202.
- Copard Y., Disnar J. R., Becq-Giraudon J.F., Boussafir M., 2000.** Evidence and effects of fluid circulation on organic matter in intramontane coalfields (Massif Central, France). Int. J. Coal Geol. 44, 49-68.
- Espitalié J., Laporte J.L., Madec M., Marquis F., Leplat P., Paulet J., Boutefeu A., 1977.** Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. Rev. Inst. Franç. du Pét. 32, (1), 23-42.
- Forbes P., Landais P., Bertrand P., Brosse E., Espitalié J., Yahaya M., 1988.** Chemical transformations of type-III organic matter associated with the Akouta Uranium deposit (Niger) : geological implications. Chem. Geol. 71, 267-282.
- International Committee for Coal Petrology (I.C.C.P.) 1993.** International Handbook of Coal Petrology, Centre national de la Recherche Scientifique, Paris, 3rd suppl. to 2nd edn., unpaginated.
- Ingram G. R., Rimstidt J. D., 1984.** Natural weathering of coal. Fuel, 63, 292-296.
- Lafargue E., Marquis F., Pillot D. 1998.** Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production, and soil contamination studies. Rev. Inst. Franç. du Pét. 53, (4), 421-437.
- Landais P. 1980.** Relation Uranium-matières organiques dans deux bassins permien français : Lodève (Hérault) et Cérilly-Bourbon l'Archambault (Allier). Doctoral thesis, Univ. Orléans, 142 pp.
- Landais P., Monthieux M., Meunier J. D. 1984.** Importance of the oxidation / maturation pair in the evolution of humic coals. Org. Geochem 7, (3-4), 249-260.
- Lo H. B., Cardott B. J., 1995.** Detection of natural weathering of Upper Mc Alester and Woodford shale, Oklahoma, U.S.A.. Org. Geochem. 22, (1), 73-83.

- Marchioni D. L., 1983.** The detection of weathering in coal by petrographic, rheologic and chemical methods. *Int. J. Coal Geol.* 2, 231-259.
- Teichmüller M., Durand B., 1983.** Fluorescence microscopical rank studies on liptinites and vitrinites in peak and coals, and comparison with results of the Rock-Eval pyrolysis. *Int. J. Coal Geol.* 2, 197-230.

VI.3 Conclusions partielles

Les différentes étapes du processus d'oxydation caractérisées à partir de l'évolution des paramètres IH et IO RE6 des charbons oxydés artificiellement, s'accordent avec les différents stades antérieurement distingués par Joseph et Oberlin (1983). Logiquement, il semble que le stade correspondant à un simple gain en oxygène est acquis d'autant plus rapidement que l'échantillon de départ est pauvre en hydrogène. Ce bilan peut également s'appliquer pour des charbons humiques non oxydés et de rang varié qui atteindraient d'autant plus vite ce stade qu'ils seraient de rang élevé.

Bien que nos expériences ne reflètent absolument pas les conditions d'oxydation naturelle, force est de constater que l'oxydation artificielle à basse température d'un charbon mature (Low Volatile Bituminous) semble à même de simuler une oxydation naturelle. En outre, compte tenu du fait que nos expériences ont été réalisées à des températures inférieures à celles enregistrées par le charbon standard au terme de sa diagenèse thermique, l'élévation du T_{max} ne peut donc ici s'interpréter que comme la conséquence de la seule oxydation. Cette hypothèse a été pleinement renforcée par l'étude des deux profils d'altération du bassin Carbonifère d'Alès (Fig. VI.5a). Ainsi, tant d'un point expérimental que naturel et en ce qui concerne le T_{max} , voire l'IH, une oxydation est à même de mimer une dégradation thermique provoquée, par exemple, par la diagenèse d'enfouissement (Fig. VI.5b).

Ces nouveaux résultats, tant expérimentaux qu'issus d'un cas d'étude de terrain, nous obligent donc à remettre en cause l'interprétation antérieure selon laquelle divers charbons matures prélevés à l'affleurement dans différents bassins carbonifères avaient été affectés par des venues de fluides chauds et oxydant post-houillification (Copard et al., 2000). De même, les échantillons de Saint-Etienne analysés au cours de ce travail, présentent des évolutions de leurs paramètres géochimiques et optiques qui sont en tout point comparables à celles présentées par les charbons anomaliques précédemment étudiés (Copard et al., 2000). Or, ces échantillons ont de toute évidence, été affectés par des circulations de fluides froids très vraisemblablement supergènes. En outre, l'étude des deux profils d'altération du bassin d'Alès d'où ont été prélevés des charbons matures, suggère que si cette altération supergène est effective sur une longue période (de l'ordre de 10^4 ans), elle est à même d'augmenter considérablement le T_{max} de charbons matures (+100°C).

Le passage entre les deux stades distingués durant les expériences d'oxydation, concorde avec le léger saut de T_{max} observé dans les échantillons non oxydés. Si ce saut existe réellement, il est logique de penser que l'oxydation naturelle de charbons peu matures, plus abondamment étudiés que des charbons de haut rang (Landais et al., 1984; Lo et Cardott, 1995), se caractérise par un saut de T_{max} d'autant plus tardif que le matériau initial est riche en hydrogène. Ceci expliquerait peut être en partie pourquoi ces études ne mentionnent pas d'augmentation du T_{max} sauf pour les cas d'altération extrême (Landais et al., 1984; Copard et al., 2000); nous reviendrons sur ce point dans le chapitre suivant.

En pareil cas, le T_{max} ne peut évidemment pas être considéré comme un paramètre de rang mais plutôt comme un paramètre qui témoigne de l'intensité de l'oxydation du matériel analysé, à l'instar de l'IO RE6 et du rapport atomique O/C. A contrario, la réflectance de la vitrinite reste seul paramètre permettant d'évaluer avec une certaine confiance le rang des charbons oxydés.

L'évolution conjointe du T_{max} et de l'IH, en réponse à un processus oxydant de basse température simule remarquablement bien une altération thermique. Ceci amène naturellement à émettre les plus grandes des réserves sur l'analyse du degré de maturité de matières organiques prélevées à l'affleurement, notamment grâce à la pyrolyse Rock-Eval . Les circulations d'eau froide, d'origine supergène, pouvant circuler en sub-surface, et voire plus profondément par l'intermédiaire d'accidents tectoniques, il paraît aussi nécessaire d'émettre des réserves sur les possibilités d'étude de substrats organiques dans de tels contextes.

Ces divers résultats s'accordent donc bien avec l'hypothèse énoncée dans le chapitre précédent : le T_{max} peut augmenter de façon considérable en réponse à un processus d'oxydation intense, à basse température. A ce stade il ne demeure qu'une seule incertitude, mais de taille : la raison de l'élévation du T_{max} effectivement constatée. Quelques points d'éclaircissement vont être distribués dans le dernier chapitre qui suit.

ORIGINE DE L'ELEVATION DU T_{max} LORS D'UNE OXYDATION DE FAIBLE TEMPERATURE

Les résultats acquis dans le chapitre précédent s'accordent en tout point avec l'hypothèse qui promeut l'influence majeure d'une oxydation de basse température, de type supergène, sur l'élévation conjointe du T_{max} et de l'IORE6. Ce résultat paraissant désormais indiscutable, l'ensemble des échantillons examinés par Copard et al. (2000) n'ont probablement pas enregistré une quelconque venue hydrothermale, mais ont plus vraisemblablement subi un processus d'oxydation supergène. Afin de compléter et conforter encore cette nouvelle interprétation il convient maintenant de tenter de comprendre les mécanismes responsables de l'élévation de T_{max} constatée.

Afin d'atteindre cet objectif, une décomposition des pics S_2 des charbons a été effectuée grâce au logiciel Peakfit développé par la société SPSS (III.5.3). Le traitement a porté sur les charbons d'Alès, qui s'avèrent précieux du fait du profil d'altération supergène qu'ils permettent de suivre. Cette méthode de décomposition a également été appliquée à d'autres échantillons anormaux de Saint-Etienne et de Graissessac ainsi qu'à leur(s) échantillon(s) de référence. Ce même traitement a aussi été appliqué aux échantillons plus ou moins oxydés et moins matures du Carbonifère d'Argentat et du Déroît de Rodez, dont les plus oxydés (A3 et A3' d'Argentat) présentent l'anomalie de T_{max} associée à celle de l'IORE6.

Outre cette décomposition, nous avons aussi effectué une pyrolyse "offline" de 3 échantillons d'Alès : A21, A23 et A26, de degré d'oxydation croissant (Tab.1 section VI.2 Copard et al, sous presse). La pyrolyse a été effectuée à des températures de 475, 525 et 590°C pour des durées respectives de 20, 20 minutes et 1 heure. La fraction piégée dans de l'acétone/pentane (1:1), en sortie du four de pyrolyse, a été séparée selon une méthode développée dans le chapitre III.4.3. Les fractions résultantes ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (CPG-SM). Ceci a notamment permis de comparer, les variations des distributions en n-alcanes et surtout en composés aromatiques avec le degré d'altération originel des échantillons étudiés et les différentes températures de chauffage. La confrontation des données fournies par l'échantillon non oxydé "de référence" A21, avec celles de ses homologues oxydés A23 et à A26 doit apporter des éléments d'information essentiels qui, ajoutés aux autres résultats acquis au cours de ce travail, devraient permettre d'élaborer un "modèle" ou plutôt un schéma interprétatif des processus d'oxydation des charbons susceptibles de se développer à basse température et qui expliquerait l'augmentation de T_{max} observée.

VII.1 Décomposition des pics S_2 de la pyrolyse RE6

VII.1.1 Pyrogrammes des échantillons d'Alès

La figure VII.1, qui montre la variation d'intensité du signal du FID (normalisé à la masse de l'échantillon), en fonction du temps, présente aussi les résultats de la décomposition des pyrogrammes des échantillons A21, A24, A23 et A26. Conformément à ce qui est indiqué dans le tableau 1 (section VI.2, Copard et al., sous presse), ces échantillons sont classés par degré d'oxydation croissant. Les détails de la méthode de décomposition qui a été appliquée sont exposés dans le chapitre III.5.3 qui lui est consacré. Il nous a cependant semblé souhaitable de rappeler quelques traits essentiels de la méthode appliquée:

- les charbons étant des matériaux complexes, il est difficile, voire impossible d'établir une relation biunivoque entre une composante gaussienne et l'émission d'un composé donné. D'une part, c'est techniquement impossible, et d'autre part, rien n'interdit que deux molécules hydrocarbonées différentes soient libérées simultanément. De ce fait, l'objectif que nous nous sommes d'abord fixé a été de tenter de distinguer des familles de composés hydrocarbonés qui sont détectées par le FID dans des gammes de températures relativement proches. Ces familles de composés définissent globalement (au moins en première approximation) des pics d'allure gaussienne qui constituent des composantes du signal S_2 de l'échantillon étudié. Nous avons en fait utilisé un modèle de décomposition unique (i.e. à nombre de gaussiennes fixé) pour des charbons d'un rang donné (fourni par la réflectance), et donc applicable à l'ensemble des charbons de même rang. En ce qui concerne Alès, un modèle de décomposition en 4 gaussiennes a d'abord été créé à partir de l'échantillon non oxydé A21. Ce modèle a ensuite été transposé à ses homologues diversement altérés A24, A23 et A26. A la suite de la décomposition réalisée à l'aide de ce modèle, un traitement par itération automatique a tenté de réaliser le meilleur ajustement possible du pyrogramme reconstruit à partir des quatre gaussiennes et le pyrogramme originel. Finalement, le meilleur ajustement est celui qui produit le coefficient de détermination r^2 , le plus élevé possible.

1) Caractérisation des familles de composés

Les pyrolyses auxquelles ont été soumis les échantillons étudiés ont constitué en un chauffage à $25^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, jusqu'à 800°C . 4 familles de composés, définies par des valeurs de T_{max}^1 données, mais avec une incertitude comprise entre 13 et 15°C , ont arbitrairement été individualisées dans chaque échantillon examiné (Fig. VII.1).

La 1^{ière} famille (F1) de composés hydrocarbonés qui se caractérise par des T_{max} compris entre 440 et 453°C , représente, selon les cas examinés, entre 5 et 10% des S_2 de l'intégrale des pyrogrammes. Néanmoins nous rangeons dans cette famille celle qui présente un T_{max} beaucoup plus faible (e.g. 413°C) dans l'échantillon le plus oxydé, par rapport à ses homologues définis dans les autres échantillons étudiés. Cependant, cette famille de constituants est de même importance dans l'échantillon non oxydé A21 que dans l'oxydé A26.

La 2^{nde} famille de constituants (F2) présente un T_{max} compris entre 485 et 493°C qui correspond globalement à celui présenté par les échantillons non oxydés (A20 et A21). Elle

¹ $T_{\text{max}} = T_{\text{pic}} - 40^\circ\text{C}$

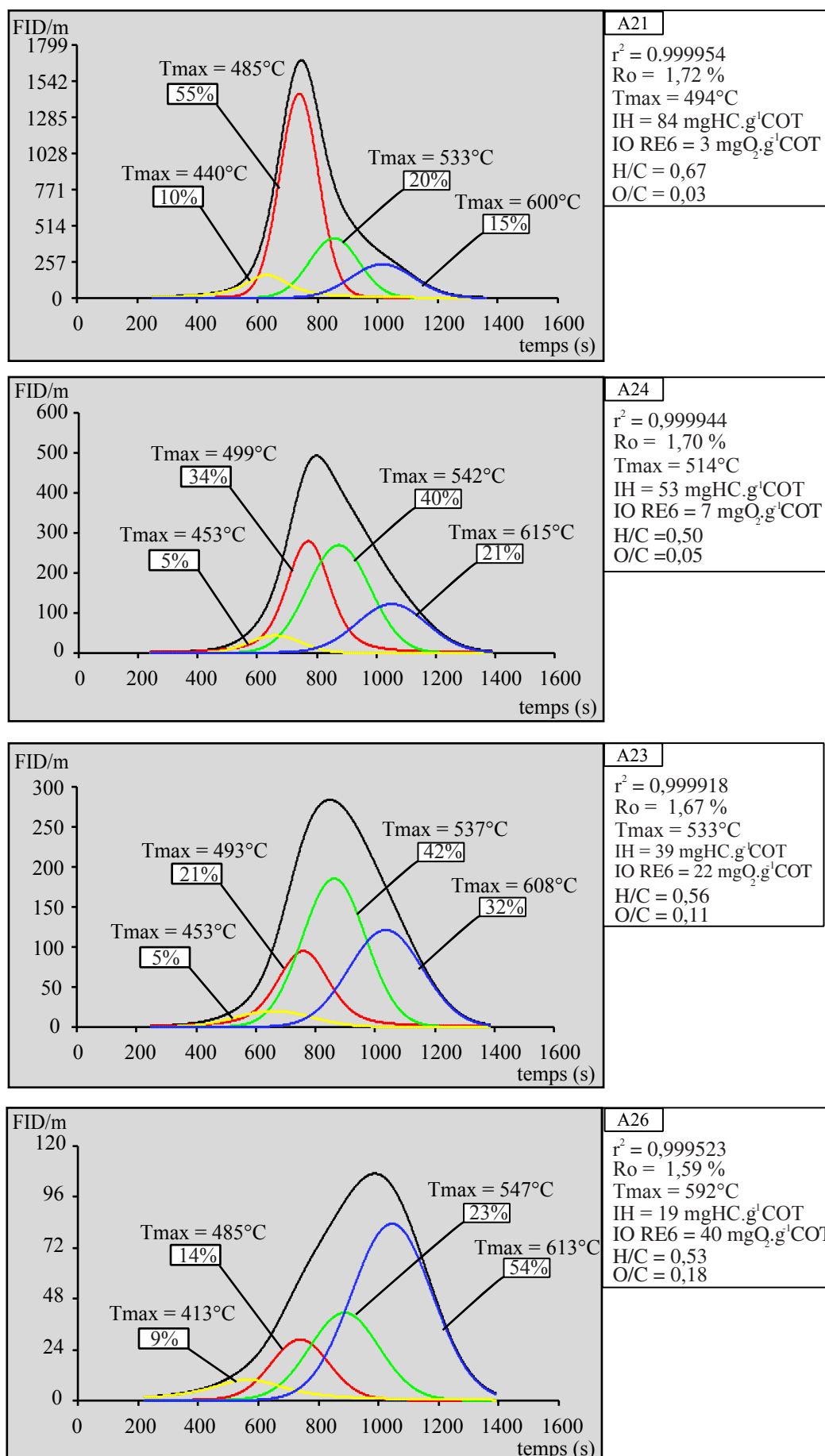


Figure VII.1 : décompositions de pyrogrammes de 4 échantillons de l'affleurement A2 d'Alès présentant des degrés d'oxydation croissant.

note pour les figures VII.1 à 4 : les codes de couleurs correspondent aux mêmes familles de composés et le Tpic est directement transcrit en Tmax ($T_{max} = T_{pic} - 40^\circ\text{C}$).

est fortement représentée dans l'échantillon non oxydé A21 et sa participation au S_2 tend à diminuer avec l'augmentation du degré d'oxydation (e.g. jusqu'à 14% pour A26).

La famille suivante (F3) montre des T_{max} compris entre 533 et 547°C. Elle est particulièrement bien représentée dans l'échantillon A23 dont elle constitue 42% du S_2 . Dans des échantillons présentant des degrés d'oxydation moindre, sa contribution est d'environ 20% (A21, A24); il en est de même dans l'échantillon A26, le plus oxydé.

Enfin la dernière famille (F4), libérée plus tardivement, et donc par définition la plus stable, s'inscrit dans une gamme de T_{max} comprise 600 et 613°C. Elle est de mieux en mieux représentée avec l'altération croissante dans la fraction oxydée (de 15 à 54%) et son T_{max} équivaut à celui de l'échantillon A26.

Les T_{max} des composantes majoritaires représentent donc le T_{max} de l'échantillon ce qui est normal compte tenu du fait que ce dernier est déterminé au sommet du pic le plus intense durant la libération des composés hydrocarbonés.

<i>Alès</i>	<i>A21</i>	<i>A24</i>	<i>A23</i>	<i>A26</i>	<i>dégradation final (%)</i>
<i>S2 (mgHC/gRoche)</i>	67,2	37,1	26,13	11,21	
%F1	10	5	5	9	
%F2	55	34	21	14	
%F3	20	40	42	23	
%F4	15	21	32	54	
<i>S2 F1</i>	6,72	1,86	1,31	1,01	85
<i>S2 F2</i>	36,96	12,61	5,49	1,57	96
<i>S2 F3</i>	13,44	14,84	10,97	2,58	81
<i>S2 F4</i>	10,08	7,79	8,36	6,05	40
<i>dégradationF1(%m)</i>		72,4	29,6	22,8	
<i>dégradationF2</i>		65,9	56,5	71,4	
<i>dégradationF3</i>		-10,4	26,0	76,5	
<i>dégradationF4</i>		22,7	-7,3	27,6	

Tableau VII.1 : participation des différentes composantes F1, F2, F3 et F4 au pic S2, leur valeur en terme d'S2 et les taux de dégradation calculés entre chaque échantillon de l'affleurement A2 d'Alès - les valeurs en gras sont considérés comme des taux de dégradation nuls.

2) Taux de dégradation des composants des échantillons sous oxydation croissante

Chaque échantillon présente donc 4 familles de composants (F1 à F4) qui leur sont communes de par leur température de craquage. Il s'agit maintenant de déterminer la masse respective des composés hydrocarbonés qu'elles représentent par gramme de roche, autrement dit de déterminer leur contribution respective au S_2 , contribution variable en fonction de l'intensité de l'oxydation. Cette intensité peut être définie par les valeurs croissantes de l'IORE6, reportées dans la figure VII.1.

Comme l'échantillon non oxydé A21 présente des paramètres géochimiques et optiques cohérents entre eux (i.e. même rang fourni par la réflectance et le T_{max} , IO et IH compatibles et reflétant l'intensité de la diagenèse d'enfouissement), il peut donc servir de référence lors de l'étude des autres échantillons. En outre, ces charbons appartiennent à la même couche, possèdent selon toute vraisemblance, les mêmes précurseurs et ont des compositions macérales voisines (Tab. 1, section VI.2). En outre, ils sont de même rang si l'on se fie aux

valeurs de R_o . Il est donc envisageable de supposer que les contributions des différentes composantes de cet échantillon à son S_2 , devait être identiques pour les autres échantillons, appartenant à la même couche, avant l'altération supergène. De ce fait, il est alors possible de calculer des taux de dégradation individuels de ces composantes, lors d'une oxydation croissante. Ces taux correspondent aux proportions de S_2 représentatives de chaque composante perdues entre deux échantillons de degré d'oxydation différent (Tab. VII.1).

Une des limites de la méthode est exprimée par la composante F3, dont la contribution au S_2 dans l'échantillon A24 est supérieure à celle de l'échantillon A21 pourtant moins oxydé, ce qui conduit à des valeurs négatives du taux de dégradation (-10,4%). Un problème identique se retrouve pour la composante F4 entre les échantillons A24 et A23, avec un taux de dégradation, entre ces deux échantillons qui affiche une valeur négative de -7,3%. Dans ces deux cas, et y compris lorsque les contributions des composantes au S_2 sont relativement voisines, comme c'est le cas pour F4 et F3, pour les trois premiers échantillons les moins oxydés, on admettra que ce taux de dégradation est nul. Enfin, sont également inscrits dans la dernière colonne du tableau VII.1, des taux de dégradation des différentes composantes, entre l'échantillon le moins oxydé (A21) et le plus oxydé (A26).

Comme l'attestent des taux de dégradation proches de 70%, les 1^{ière} et 2^{nde} familles de composés, respectivement caractérisées par des T_{max} de 445 et 490°C en moyenne, subissent une dégradation rapide dès le début de l'oxydation, qui peut être symbolisé par l'échantillon A24 (IORE6 = 7 mg O₂.g⁻¹COT). Cependant malgré un taux de dégradation final de 85%, la vitesse de dégradation de la première famille de constituants semble toutefois se ralentir rapidement. En revanche, la 2^{nde} famille de constituants se distingue par une dégradation intense tout au long de l'oxydation (entre 56,5 et 71,4% entre chaque échantillon) et est totalement dégradée dans l'échantillon le plus oxydé A26 (dégradation finale de 96%). Il ne reste donc alors plus qu'une quantité minimale (1,57 mg.HC.g⁻¹roche) de composés hydrocarbonés résiduels qui se libèrent à des T_{max} voisins de 490°C pour l'échantillon le plus oxydé.

La composante F3, définie par des T_{max} de l'ordre de 540°C ne se dégrade que dans les cas d'oxydation extrême que caractérisent l'échantillon A26 (IORE6 = 40mg O₂.g⁻¹COT). Dans cet échantillon, F3 ne représente plus que 19% de cette composante par rapport à sa contribution dans l'échantillon de référence A21.

Enfin, la composante F4 qui est la plus stable thermiquement, n'apparaît que peu, voire pas affectée par l'oxydation. En effet, la contribution de cette composante au S_2 des échantillons ne montre pas de changement tout au long de la séquence d'altération, à l'exception peut être du tout dernier stade. Encore faut-il retenir que cette dégradation est trop légère pour être jugée vraiment significative.

VII.1.2 Pyrogrammes des échantillons très matures

Différents échantillons de références et leurs homologues oxydés provenant de Graissessac ont été soumis à ce même protocole analytique de pyrolyse et de décomposition du pyrogramme. Plus particulièrement, il s'agit des échantillons Se1, Se43 et Se2 de l'affleurement de l'Alzou (Fig. I.3). Les échantillons sont rangés par degré d'oxydation croissant évalué à partir de leurs valeurs de IH et IORE6, soit des valeurs comprises entre 3 et 35 mgO₂.g⁻¹COT pour ce dernier indice (Fig. VII.2). Comme pour les échantillons d'Alès, il semble que les composantes (nommées F1, F2, F3, F4), définies à partir des valeurs de leurs " T_{max} " respectives, soient communes pour les trois pics S_2 déconvolués.

La première composante considérée, F1, montre les T_{max} les moins élevés, compris entre 409 et 439°C. Avec l'oxydation croissante, on observe une diminution de la participation de cette composante au signal S₂ des échantillons analysés (Tab. VII.2).

La seconde composante (F2) se définit par des T_{max} moyens de 482°C et une contribution à la surface du pic S₂ des échantillons qui marque une diminution forte et continue avec la progression de l'oxydation (de 67% à 15%; Tab. VII.2).

La troisième composante F3 présente des T_{max} élevés, compris entre 527 et 547°C. Contrairement aux deux composantes précédentes, sa contribution au signal S₂ des échantillons tend à augmenter avec oxydation croissante (Tab. VII.2).

Enfin, la proportion des composés hydrocarbonés les plus stables, caractérisés par des T_{max} voisins ou supérieurs à 600°C, ne montre pas d'évolution significative avec l'oxydation croissante. Pour Se2, nous avons été amenés à définir une gaussienne mineure et dont l'apex correspond à un T_{max} de 735°C. Nous la rangeons également dans cette même famille.

<i>Graissessac</i>	<i>Se1</i>	<i>Se43</i>	<i>Se2</i>
<i>S2 (mgHC/gRoche)</i>	<i>58,19</i>	<i>17,12</i>	<i>14,61</i>
<i>%F1</i>	<i>11</i>	<i>14</i>	<i>5</i>
<i>%F2</i>	<i>67</i>	<i>37</i>	<i>15</i>
<i>%F3</i>	<i>13</i>	<i>25</i>	<i>61</i>
<i>%F4</i>	<i>8</i>	<i>24</i>	<i>19</i>
<i>S2 F1</i>	<i>6,40</i>	<i>2,40</i>	<i>0,73</i>
<i>S2 F2</i>	<i>38,99</i>	<i>6,34</i>	<i>2,19</i>
<i>S2 F3</i>	<i>7,56</i>	<i>4,28</i>	<i>8,91</i>
<i>S2 F4</i>	<i>4,65</i>	<i>4,11</i>	<i>2,78</i>
<i>dégradationF1(%m)</i>		<i>62,5</i>	<i>69,5</i>
<i>dégradationF2</i>		<i>83,7</i>	<i>65,4</i>
<i>dégradationF3</i>		<i>43,4</i>	<i>-108,2</i>
<i>dégradationF4</i>		<i>11,7</i>	<i>32,5</i>

Tableau VII.2 : participation des différentes composantes F1, F2, F3 et F4 au pic S2, leur valeur en terme d'S2 et les taux de dégradation calculés, donnés à titre indicatif, entre chaque échantillon de l'affleurement de l'Alzou (Graissessac) - les valeurs en gras sont considérés comme des taux de dégradation nuls montrent bien les limites de cet affleurement pour calculer de tels taux

Contrairement aux échantillons de l'affleurement d'Alès, qui proviennent de la même couche de charbon, ceux de Graissessac, prélevés dans des couches de charbon distinctes, sont vraisemblablement tous issus des mêmes précurseurs biologiques, mais n'ont vraisemblablement pas subi exactement les mêmes dégradations durant la diagenèse précoce. Ces probables différences d'environnement de dépôt pourraient bien expliquer les différences de valeurs de IH présentées par les échantillons non oxydés Se1, Se42 et Se5 (IH de 112 à 86 mgHC.g⁻¹COT; Tab. V.1). Pour mémoire les IO de ces échantillons se regroupent entre 3,3 et 3,8 mg O₂.g⁻¹COT. L'influence, que les conditions paléoenvironnementales originelles ont pu avoir sur le IH des ces échantillons, se traduit nécessairement sur les proportions des diverses composantes de leurs pyrogrammes S₂. Cette influence originelle fausse alors l'utilisation des proportions des diverses composantes des signaux S₂ des échantillons analysés en terme de taux de dégradation de ces échantillons en réponse à une oxydation croissante. Néanmoins, il est tout de même possible de procéder à une comparaison des S₂ de chaque composante dans les différents échantillons.

De ce fait, l'examen des données présentées dans le tableau VII.2 suggère que les deux premières composantes F1 et F2, subissent une forte dégradation tout au long du processus

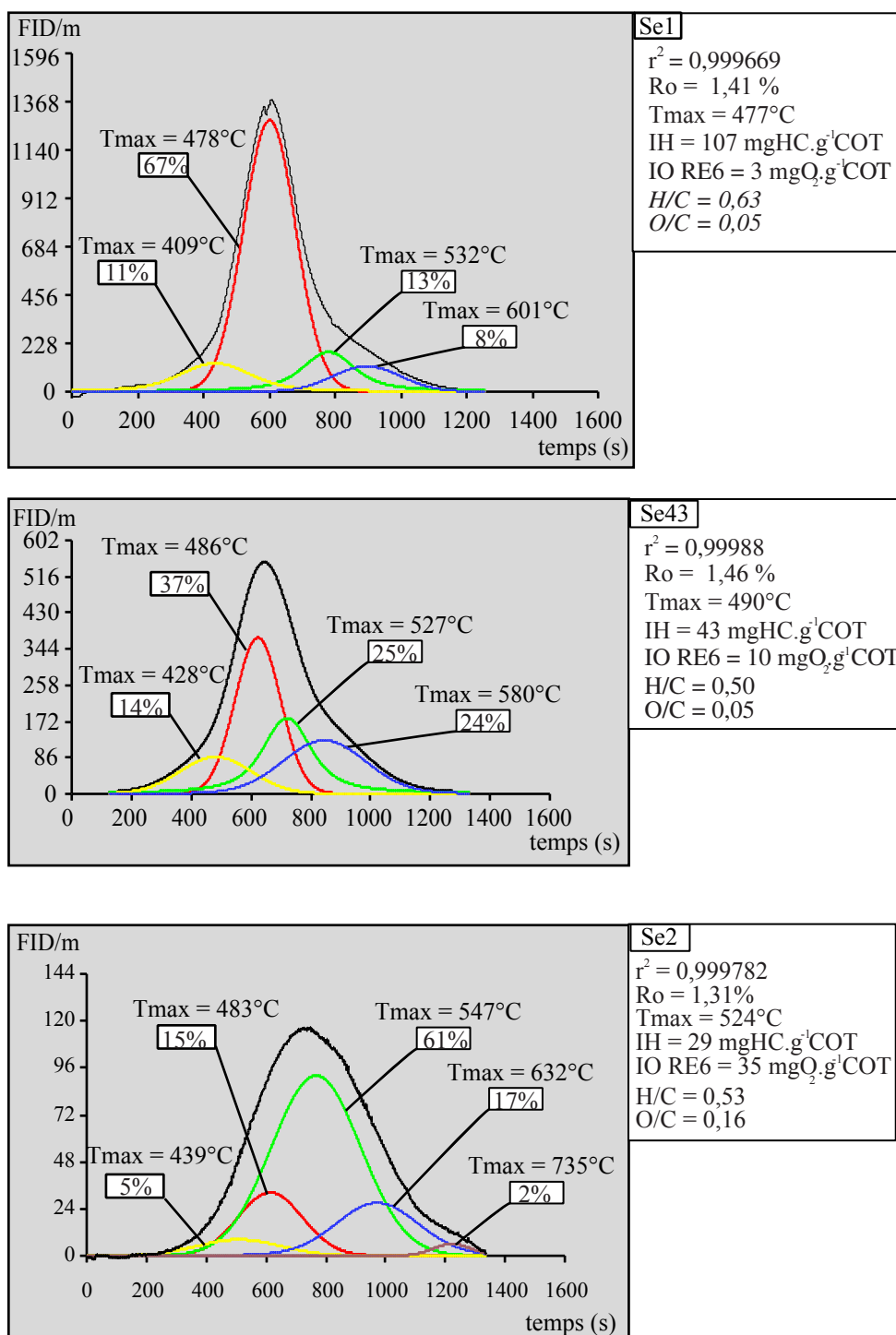


Figure VII.2 : décompositions de pyrogrammes de 3 échantillons de l'affleurement de l'Alzou présentant des degrés d'oxydation croissant (les rapports atomiques de l'échantillon Se1 correspondent à ceux de Se42)

d'oxydation. En effet, pour l'échantillon oxydé Se2, elles ne représentent plus qu'une fraction mineure des composés hydrocarbonés (0,73 et 2,19 mgHC.g⁻¹roche pour Se2 contre 6,40 et 61,16 mgHC.g⁻¹roche pour Se1). Parallèlement à cette dégradation marquée, la composante F3, qui se caractérise par un T_{max} moyen de 537°C, n'est pas significativement altérée par l'oxydation. En outre, son S_2 dans l'échantillon oxydé est même supérieur à celui de l'échantillon moyennement oxydé Se43 – ceci illustre clairement les limites de l'évaluation du calcul des taux de dégradation entre charbons qui n'appartiennent pas à une même couche. Enfin la composante F4 qui se singularise par le T_{max} le plus élevé, ne semble pas, elle non plus, sujette à la dégradation avec l'accroissement de l'oxydation, hormis peut être pour les stades les plus avancées de cette altération.

VII.1.3 Pyrogrammes des échantillons d'Argentat et du Déroit de Rodez

A l'instar des échantillons de Graissessac, il n'a pas été possible de caractériser un profil d'altération. Cependant, les divers degrés d'oxydation observés pour les échantillons de ces deux bassins, moins matures que les précédents, peuvent également rendre compte des dégradations différentielles de leurs diverses familles de composés constitutives, préalablement observées sur le profil d'Alès.

1) Argentat

A Argentat, les échantillons A2, A1 et A3 présentent des taux d'oxydation croissants qui aboutissent, dans le cas le plus extrême, à une anomalie de T_{max} *a priori* comparable à celle que présentent presque exclusivement les échantillons très matures (A3; Tab. IV.1). Les pyrolyses ont été réalisées sans déminéralisation préalable. La décomposition des pyrogrammes de ces échantillons permet donc de préciser ce qui se produit durant les étapes ultimes de l'oxydation d'échantillons peu matures, lorsque l'on observe effectivement un accroissement du T_{max} , i.e. de l'échantillon A1 à A3, dans le cas présent. De même que pour les décompositions effectuées sur les échantillons d'Alès, l'analyse des échantillons d'Argentat permet de distinguer diverses composantes majeures, principalement caractérisées par leur température de craquage optimal, assimilable à un T_{max} . Comme dans le cas précédent, il s'avère que les pyrogrammes des échantillons d'Argentat aboutissent tous à des composantes de T_{max} voisins. Ceci nous a donc amenés à établir un modèle de décomposition selon un protocole identique à celui mis en œuvre pour les échantillons d'Alès. Cependant, afin d'obtenir des coefficients r^2 de bonne qualité nous avons été conduits à introduire une cinquième gaussienne, représentative de composés libérés à très hautes températures, pour les échantillons A1 et A3. Malgré cela, par souci de commodité, les deux composantes distinguées à haute température sur les deux échantillons les plus oxydés, ont été rassemblées en une seule et même famille pour le calcul des valeurs d' S_2 correspondantes.

La première composante qui se caractérise par des T_{max} compris entre 441 et 448°C selon les cas examinés semble être représentative des échantillons non oxydés. L'accroissement du taux d'oxydation conduit à une forte diminution de cette composante et donc, de sa participation à l'IH de l'échantillon (de 35 à 16% dans l'échantillon le plus oxydé). La seconde composante, légèrement plus stable (465< T_{max} <486°C) semble suivre un processus de dégradation identique à la précédente; sa participation au S_2 de l'échantillon A3 est modeste (18%). *A contrario*, la contribution de la composante F3 (551< T_{max} <564°C)

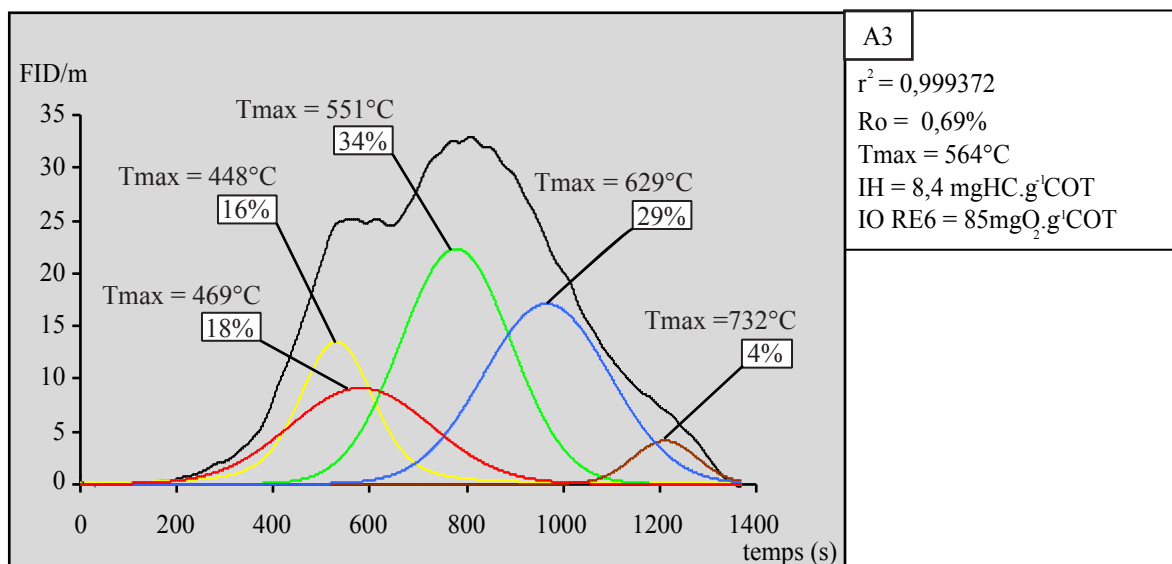
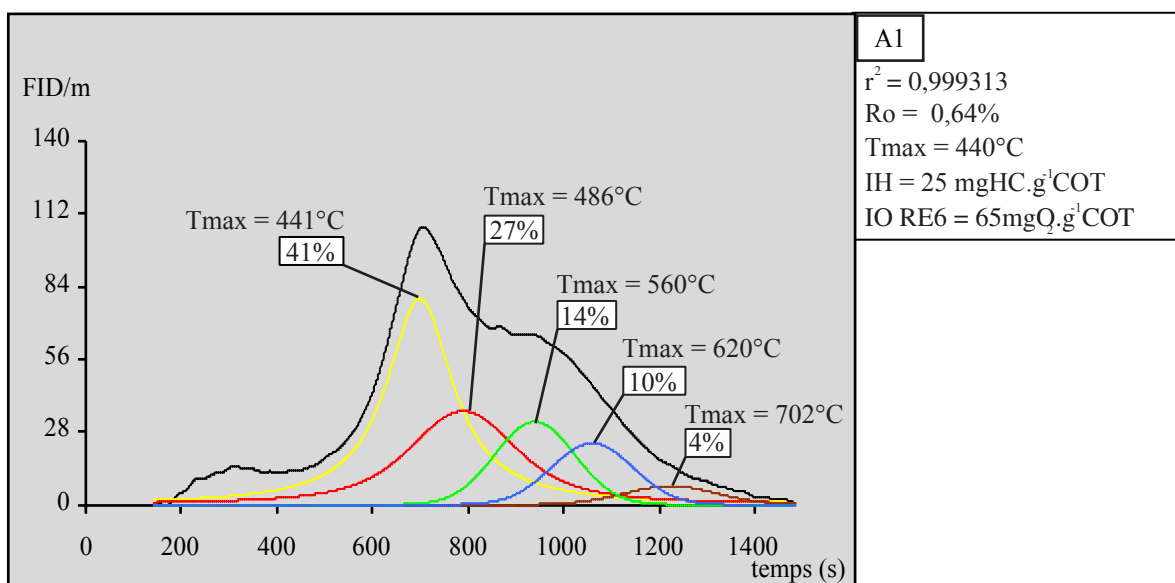
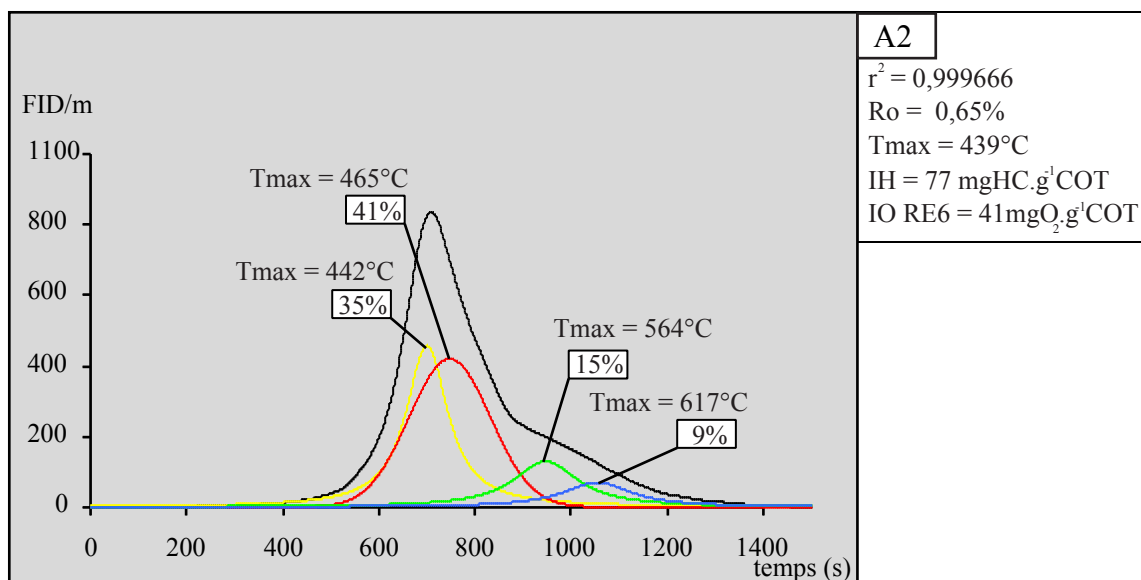


Figure VII.3 : décompositions de pyrogrammes de 3 échantillons d'Argentat présentant des degrés d'oxydation croissants.

semble s'accroître de 15 à 34% du S_2 , sous oxydation croissante. Enfin, la quatrième composante, ($T_{max} > 600^\circ\text{C}$) suit une évolution comparable à celle de la précédente, mais pour les deux échantillons les plus oxydés et conformément à ce qui précède on lui associe une composante additionnelle extrêmement stable que caractérisent des $T_{max} > 700^\circ\text{C}$. Cette description ne prenant en compte que la position des gaussiennes (T_{max}) et leur contribution en terme de surface par rapport au S_2 global de l'échantillon, nous avons effectué les mêmes calculs, que précédemment, permettant d'évaluer la contribution des S_2 d'une même composante entre les différents échantillons (Tab. VII.3).

<i>Argentat</i>	<i>A2</i>	<i>A1</i>	<i>A3</i>
<i>S2 (mgHC/gRoche)</i>	<i>36,56</i>	<i>5,50</i>	<i>2,61</i>
<i>%F1</i>	<i>35</i>	<i>41</i>	<i>16</i>
<i>%F2</i>	<i>41</i>	<i>27</i>	<i>18</i>
<i>%F3</i>	<i>15</i>	<i>14</i>	<i>34</i>
<i>%F4</i>	<i>9</i>	<i>14</i>	<i>33</i>
<i>S2 F1</i>	<i>12,80</i>	<i>2,26</i>	<i>0,42</i>
<i>S2 F2</i>	<i>14,99</i>	<i>1,49</i>	<i>0,47</i>
<i>S2 F3</i>	<i>5,48</i>	<i>0,77</i>	<i>0,89</i>
<i>S2 F4</i>	<i>3,29</i>	<i>0,77</i>	<i>0,86</i>
<i>dégradationF1(%m)</i>		<i>82,4</i>	<i>81,5</i>
<i>dégradationF2</i>		<i>90,1</i>	<i>68,4</i>
<i>dégradationF3</i>		<i>86,0</i>	<i>-15,0</i>
<i>dégradationF4</i>		<i>76,6</i>	<i>-11,7</i>

Tableau VII.3 : participation des différentes composantes F1, F2, F3 et F4 au pic S2, leur valeur en terme d'S2 et les taux de dégradation calculés, donnés à titre indicatif, entre chaque échantillon d'Argentat- les valeurs en gras, considérés comme des taux de dégradation nuls, montrent bien les limites de cet affleurement pour calculer de tels taux

L'intense dégradation qui affecte les composantes F1 et F2, se traduit par un effondrement des S_2 avec l'oxydation croissante et ne rend compte que de 0,42 et 0,47 mgHC.g⁻¹roche, respectivement dans l'échantillon A3. La composante F3 dont la contribution initiale à la valeur du S_2 est peu significative (i.e. dans l'échantillon A2) subit également une dégradation; Celle-ci qui est d'abord intense, tend à se stabiliser comme l'attestent sa contribution au S_2 des échantillons A1 et A3. Enfin, la composante F4+F5 qui rassemble les composés les plus stables, apparaît mineure dans l'échantillon non oxydé A2. Elle semble subir une dégradation importante au début de l'oxydation (i.e. entre l'échantillon A2 et A1; Tab. VII.3), qui se ralentit par la suite, si bien qu'elle parvient à participer notablement au S_2 de l'échantillon le plus oxydé.

2) Détroit de Rodez

Les trois échantillons examinés, Ga1, Ber2 et Ay, qui sont classés par degré d'oxydation croissant dans la Fig. VII.4, se caractérisent surtout par la chute spectaculaire des IH qu'ils mettent collectivement en évidence : de 213 à 16 mg HC.g⁻¹COT. La décomposition des pyrogrammes qui a été réalisée selon la même démarche que pour les échantillons précédents, soit en 4 gaussiennes, amène à distinguer trois composantes majeures :

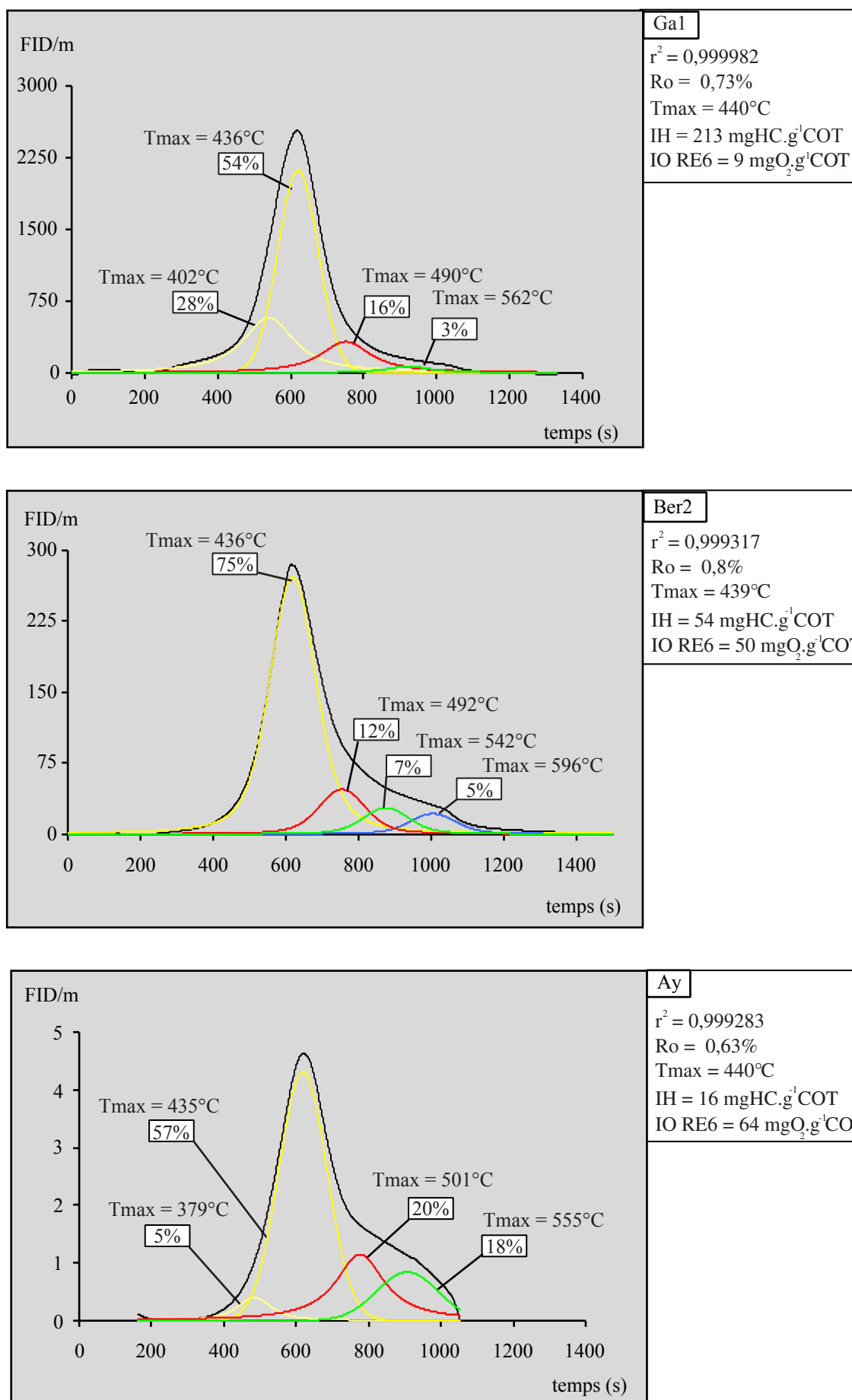


Figure VII.4 : décompositions de pyrogrammes de 3 échantillons du Déroit de Rodez présentant des degrés d'oxydation croissant

La première de ces composantes regroupe des constituants qui se distinguent par de faibles valeurs de T_{max} (i.e. inférieures ou égales à 400°C pour Ga1 et Ay1) ainsi que d'autres présentant des T_{max} moyens de l'ordre de 435°C. En fait, ces dernières valeurs qui sont associées à une composante thermolabile qui représente entre 82% et 62% du S_2 total des échantillons (Tab. VII.4), et constituent le T_{max} effectif de l'ensemble des l'échantillons analysés.

La seconde composante marquante se caractérise par un T_{max} qui se situe entre 490 et 501°C. Elle représente entre 12 et 23% (Tab. VII.4) de la valeur totale du S_2 des échantillons, sa contribution la plus forte correspondant à l'échantillon le plus sévèrement oxydé Ay.

La dernière composante correspond à des composés particulièrement stables caractérisés par des T_{max} élevés, avec des valeurs comprises entre 542 et 562°C. Des valeurs encore plus élevées sont encore à envisager si l'on inclut dans cette même catégorie la composante de T_{max} égal à 596°C de l'échantillon Ber2. Au total, la contribution au S_2 de cette composante constitue entre 3 et 14% du S_2 total, la plus forte valeur étant ici encore présentée par l'échantillon le plus oxydé Ay (Tab. VII.4).

<i>Détroit de Rodez</i>	<i>Ga1</i>	<i>Ber2</i>	<i>Ay</i>
<i>S2 (mgHC/gRoche)</i>	<i>94,88</i>	<i>10,90</i>	<i>5,18</i>
<i>%F1</i>	<i>82</i>	<i>75</i>	<i>62</i>
<i>%F2</i>	<i>16</i>	<i>12</i>	<i>20</i>
<i>%F3</i>	<i>3</i>	<i>12</i>	<i>18</i>
<i>S2 F1</i>	<i>77,80</i>	<i>8,17</i>	<i>3,21</i>
<i>S2 F2</i>	<i>15,18</i>	<i>1,31</i>	<i>1,04</i>
<i>S2 F3</i>	<i>2,85</i>	<i>1,31</i>	<i>0,93</i>
<i>dégradationF1(%m)</i>		<i>89,5</i>	<i>60,7</i>
<i>dégradationF2</i>		<i>91,4</i>	<i>20,8</i>
<i>dégradationF3</i>		<i>54,1</i>	<i>28,8</i>

Tableau VII.4 : participation des différentes composantes F1, F2, F3 et F4 au pic S2, leur valeur en terme d'S2 et les taux de dégradation calculés, donnés à titre indicatif, entre chaque échantillon du Détroit de Rodez.

Comme nous l'avons précédemment mentionné, compte tenu la disparité géographique des prélèvements et des inconnues que cela entraîne sur les conditions originelles de préservation de la MO, il n'est pas concevable de calculer des taux de dégradation des échantillons. Néanmoins, tout comme nous l'avons fait pour les charbons d'Argentat, des comparaisons peuvent être tentées entre les différents échantillons considérés, pour une composantes donnée.

Si l'on se base sur leurs forts S_2 , les composantes 1 et 2, dont la première est massivement représentée dans l'échantillon non oxydé Ga1, semblent être les cibles privilégiées de l'oxydation. En outre, au-delà d'un certain stade, la dégradation semble se poursuivre pour la composante la plus thermolabile, alors qu'elle semble se ralentir pour la seconde. En revanche, la composante 3, enregistre une dégradation dès le début de l'oxydation (entre Ga1 et Ber2) et semble se ralentir par la suite (entre Ber 2 et Ay).

Ici encore, il apparaît donc que ce sont les composés les plus thermiquement instables qui s'avèrent les plus sensibles à une attaque oxydative à basse température.

VII.1.4 Discussion partielle

Outre qu'en première hypothèse, la décomposition des pyrogrammes fasse apparaître les mêmes composantes pour un affleurement, voire pour un bassin, donné, ce sont également *a priori* aussi les mêmes qui apparaissent pour les différents sites examinés. Ainsi, la première famille de composés hydrocarbonés qui se décompose lors de la pyrolyse RE6, présente systématiquement des T_{max} inférieurs ou égaux à 440°C (pour des raisons pratiques nous ajoutons également à cette composante celle qui se libère à 400°C). De même, la seconde composante se caractérise par des T_{max} voisins de 490°C, quels que soient les bassins et le rang des charbons considérés. En règle générale, la troisième composante se distingue par des T_{max} compris entre 530 et 565°C et la quatrième par des T_{max} supérieurs à 600°C.

De telles similitudes pourraient être liées à la méthode de décomposition employée, notamment au nombre de pics initialement fixé et/ou au contrôle de l'ajustement des pics ("fitting" en anglais). Cependant, la méthode de décomposition utilisée est la plus libre possible, l'intervention de l'opérateur se limitant à son tout début, notamment lors de l'obtention du modèle initial à partir d'un échantillon non oxydé, l'ajustement par itération étant, quant à lui, automatique. Néanmoins, si l'on emploie un autre modèle, avec le même nombre de pics, les coefficients de corrélation r^2 sont tout aussi bons. De plus, nous avons contraint le modèle à 4 gaussiennes (voire parfois à 5 quand les coefficients r^2 étaient assez médiocres, notamment avec une composante supplémentaire en queue ou en début de pyrogramme); toutefois, un modèle basé sur 3 ou 6 gaussiennes pourraient très bien être aussi satisfaisant, voire plus si l'on se fonde sur le coefficient de corrélation. Au total, nombre de méthodes de décomposition permettant d'obtenir de très bons coefficients de corrélation, il paraît donc nécessaire de respecter si possible le même modèle, les mêmes incertitudes ou erreurs étant alors commises pour l'ensemble des échantillons. Dans de telles conditions, le choix de la méthode de décomposition ne devrait pas gêner la comparaison recherchée entre échantillons altérés et non altérés, et donc, ne devrait pas fausser notre interprétation.

La dégradation des différentes composantes des charbons a été approchée de façon semi-quantitative sur le profil d'altération d'Alès et a aussi été appréciée sur les échantillons de Graissessac, d'Argentat et du Détroit de Rodez. La synthèse de ces résultats, présentés dans les différents tableaux VII.1 à 4, suggère que les familles de composés les plus thermolabiles (F1 et F2), sont les cibles privilégiées de l'oxydation. Par voie de conséquence, les constituants les plus stables thermiquement apparaissent comme les moins sensibles à l'oxydation, ce qui induit une augmentation relative de leur participation au S_2 des échantillons oxydés.

Les différences de réactivité des diverses composantes de la MO ainsi mises en évidence permettent dès lors d'établir un lien direct entre son altération et l'effondrement des IH qui se marque dès les tous premiers stades de l'oxydation, concomitamment avec un début d'augmentation des IORE6. Ainsi, cette chute précoce des valeurs de IH résulte clairement de la dégradation préférentielle des composantes F1 et F2 qui contribuent le plus aux S_2 (et donc au IH) des échantillons non oxydés, respectivement peu matures (Argentat et Détroit de Rodez) et très matures (Alès et Graissessac). Une fois la consommation de ces deux familles de composés "oxylabiles" achevée, l'oxydation se poursuit par l'attaque de fractions plus résistantes que représentent les composantes F3 et F4. Conformément à la modeste participation de ces composantes à la valeur initiale de l'IH des échantillons, leur oxydation ne provoque qu'une faible baisse de l'IH, voire aucune. En revanche, cette seconde étape est marquée par un enrichissement en oxygène qui se traduit par une augmentation des IORE6.

A ce stade, il paraît possible de tenter de confronter nos observations sur l'altération des charbons avec les étapes des réactions d'oxydation mises en évidence par Joseph et Oberlin (1983). La première phase que nous distinguons et qui se caractérise par une chute importante de l'IH et un gain modeste en oxygène, serait équivalente à la seconde étape des réactions d'oxydation des auteurs précités. Selon eux, la pente du segment de droite qui, dans un diagramme de Van Krevelen, matérialise la chute du rapport H/C et le faible gain O/C, est d'autant plus forte que la valeur du rapport O/H du précurseur est élevé. Cette pente doit effectivement être faible dans notre cas, puisque nos charbons sont matures et donc presque dépourvus d'oxygène alors qu'ils renferment encore des proportions d'hydrogène non négligeable; ils doivent de ce fait présenter des O/C faibles. La seconde étape, qui nous observons et qui se caractérise principalement par un gain en oxygène et une chute légère de l'IH, se rattacherait quant à elle, à la dernière étape du processus d'oxydation étudié par Joseph et Oberlin (op. cit.). En effet, selon ces auteurs cette étape se caractériserait par une augmentation unique du rapport O/C sans modification notable du rapport H/C. Les valeurs des rapports atomiques O/C et H/C des échantillons d'Alès et de Graissessac, reportées dans les figures VII.1 et 2, confirment la concordance des deux études comparées, pour les deux étapes du processus d'oxydation considéré.

L'examen des figures VII.1 à 4, montre que dans la plupart des cas, le T_{max} des échantillons coïncide naturellement avec le T_{max} de leur composante majoritaire, mise en évidence par la décomposition des pyrogrammes. Dans certains cas, lorsque les pics S_2 sont dissymétriques (e.g. échantillon A24), le T_{max} de l'échantillon résulte de la contribution de deux composantes. D'une manière tout à fait logique et à l'instar de ce qu'une simple dégradation thermique est susceptible de provoquer, le déplacement de T_{max} , observé lors de l'oxydation, apparaît contrôlé par une composante thermiquement plus stable, et en outre, peu sensible à l'oxydation. Ainsi, si l'on considère deux composantes telles que F2 et F3, de T_{max} différents tels que $T_{max}(F2) < T_{max}(F3)$, le déplacement de T_{max} ne se produit que lorsque la contribution au S_2 de la composante F3 (exprimée en % de la surface occupée du pic S_2) vient à dépasser celle de la composante F2 du fait de la diminution de cette dernière, en réponse au progrès de l'oxydation. Dans le détail, et comme nous l'avons signalé auparavant, il peut exister des cas intermédiaires qui sont caractérisés par des T_{max} compris entre ceux de F2 et de F3 (échantillon A24 d'Alès). Ceci implique que les S_2 respectifs de ces deux composantes sont assez voisins l'un de l'autre pour s'influencer mutuellement et imposer ainsi une valeur de T_{max} comprises entre les leurs.

D'un point de vue général, d'après ces résultats et notamment de la sélectivité de la dégradation qui tend à mimer de façon perverse les effets d'une simple dégradation thermique, la quasi-absence d'élévation de T_{max} des MO les moins matures peut alors trouver une explication. En effet, ces MO sont essentiellement constituées de composés hydrocarbonés thermolabiles qui peuvent contribuer de manière importante au IH des charbons. Par exemple, pour l'échantillon Gal du Détroit de Rodez la famille de composés les plus thermolabiles représentent 82% de la valeur de l'IH¹ (soit 175 mgHC.g⁻¹COT pour un IH total de 213mg.g⁻¹COT). En pareil cas, la dégradation de cette famille de constituants nécessitera nécessairement plus d'oxydant que celle de constituants homologues d'un charbon mature, beaucoup moins abondants comme l'attestent de faibles valeurs de IH. Les charbons de Saint-Etienne, de Graissessac et d'Alès illustrent ce deuxième cas de figure.

Ainsi, un processus d'oxydation d'intensité donnée provoquera un déplacement de T_{max} qui sera d'autant plus rapide que le rang des charbons est élevé.

¹ Nous admettons, ici, que les proportions de S_2 des différentes composantes par rapport au S_2 total d'un échantillon puissent être traduites en terme de proportion d'IH.

Il est aussi tentant de faire une analogie entre cette augmentation de T_{max} et une des étapes réactionnelles mises en évidence par Joseph et Oberlin (1983). A priori, le léger "saut" de T_{max} semblerait coïncider avec un simple gain en oxygène sans perte en hydrogène (i.e. étape 3 des auteurs). C'est effectivement ce que nous observons lors de l'oxydation artificielle d'un charbon mature non oxydé : le saut de T_{max} coïncide avec le ralentissement de la chute de l'IH, c'est à dire quand l'oxydation a consommé les fonctions les plus thermolabiles (et les plus oxydables) et qu'elle s'attaque alors, avec plus de difficulté, aux composantes plus stables.

Enfin, cette étude ainsi que celles évoquées dans le chapitre VI, posent le problème de l'origine et de la signification des composés hydrocarbonés les plus stables, c'est à dire de ceux qui participent à la constitution de la fin des pics S_2 . Plusieurs pistes peuvent être retenues pour tenter d'élucider la nature de ces constituants. Si l'on se réfère à des travaux à caractère général sur la pyrolyse des matières organiques sédimentaires, il est très vraisemblable qu'ils soient pour l'essentiel constitués de méthane ou de gaz légers (C_2 à C_5). En effet, ces composés de bas poids moléculaire sont émis en fin de craquage lorsque les Energies d'Activation (E_a) mises en jeu atteignent des valeurs très élevées comprises entre 60 et 74 kcal.mol⁻¹ (Behar et al., 1997). Plus précisément, une première hypothèse sur l'origine de ces composés présuppose qu'ils proviennent de la décomposition de groupements aliphatiques. Ces groupes ($C > 5$) seraient protégés dans la structure du charbon et de ce fait, ne craqueraient donc qu'à haute température. La seconde hypothèse, *a priori* plus immédiate serait d'envisager que le méthane produit à haute température proviendrait primordialement de l'élimination de groupements méthyles portés par des noyaux aromatiques, puis de l'hydrogénation des radicaux ainsi formés à haute température.

La première hypothèse s'appuie notamment sur les travaux de Behar et Vandembroucke (1987) qui, considèrent qu'une partie des hydrocarbures liquides, libérés pendant la diagenèse, seraient piégés dans la structure du charbon et se dégageraient sous forme de gaz lors de la catagenèse et la métagenèse. A ces hydrocarbures "hérités", il conviendrait aussi d'ajouter les n-alcanes, de faible poids moléculaire, formés par la rupture des chaînes aliphatiques lors des réactions d'oxydation (Anderson et Johns, 1986; Martinez et Escobar, 1995). Au total, ce sont des molécules qui proviendraient de ces deux sources différentes qui pourraient être retenues dans la structure des charbons oxydés. Ainsi, ce sont donc des gaz résultant de la décomposition de ces composés aliphatiques "protégés", *pro parte* hérités et *pro parte* néoformés par l'oxydation, qui pourraient être libérés à de hautes températures.

La seconde hypothèse, qui privilégie la genèse de méthane d'origine "aromatique" (ou plutôt "péri-aromatique") semble également acceptable si on se réfère aux travaux de Gavalas et al. (1981) selon lesquels un méthyle est libéré d'un noyau aromatique par la simple rupture de la liaison qui les relie, ce qui nécessite des E_a proches 72 kcal.mol⁻¹. Il doit cependant, être souligné que de nombreux travaux traitant de l'oxydation des MO sédimentaires suggèrent que ces méthyles étant eux-mêmes affectés par l'oxygène (II.2.2.1-2), ne devraient plus subsister après une oxydation poussée. Enfin, dans les deux cas envisagés, la formation de gaz légers et notamment de méthane, nécessite indubitablement un apport d'hydrogène. Mais ce composé ne devrait pas jouer un rôle de facteur limitant car il est en fait abondamment libéré durant tout le processus de pyrolyse (Gavalas et al., 1981).

Enfin, une hypothèse supplémentaire serait de considérer que les composés qui constituent les composantes F4 des échantillons, seraient en fait des molécules aromatiques. Celles-ci pourraient être libérées par la rupture d'une liaison carbone entre deux entités aromatiques, ce qui requiert des E_a proches de 80 kcal.mol⁻¹ donc légèrement supérieures à celles nécessaires pour libérer des gaz légers (Gavalas et al., 1981).

Au total, l'oxydation conduit certes à une dégradation des composés hydrocarbonés, comme le montre l'ensemble des auteurs (II.2.2.1). Mais cette dégradation semble toutefois d'autant plus rapide que les composés hydrocarbonés sont thermolabiles. La dégradation de l'essentiel, voire de la totalité des composés les plus thermolabiles s'effectue à T_{max} constant. L'augmentation du T_{max} qui se produit vers le terme du processus d'oxydation et notamment pour les charbons matures, souligne qu'à ce stade l'oxydation mime ainsi une dégradation thermique, avec une diminution du IH pour accompagner l'augmentation du T_{max} . Une des inconnues majeures de cette étude est la nature et l'origine exacte des composés hydrocarbonés, qui sont détectés à haute température et qui constituent la composante F4 des pyrogrammes. Néanmoins on peut supposer qu'il s'agit vraisemblablement de méthane, d'origine aliphatique ou aromatique (cf. supra), soit, à titre d'hypothèse alternative, de fragments de structures aromatiques.

VII.2 Pyrolyse offline

Comme nous l'avons évoqué, cette expérience a été effectuée sur les échantillons A21, A23 et A26 d'Alès, qui ont enregistré une oxydation d'intensité croissante (Fig. VII.1). Ceci s'exprime notamment dans la figure VII.1, où l'examen des différents pyrogrammes S_2 des échantillons met en évidence des différences notables, en terme de surface (i.e. du S_2 des échantillons), de forme, de T_{max} , ainsi que de proportions des diverses composantes des signaux S_2 . Bien que ces composantes soient définies selon leur contribution au S_2 et leur température de craquage " T_{max} ", une inconnue notable persiste en ce qui concerne la nature des composés hydrocarbonés qui les constituent (à l'exclusion de la dernière composante dont la nature –méthane, voire constituants aromatiques -a été évoqué au terme du paragraphe précédent). L'appareil Rock-Eval utilisé pour obtenir ces diverses informations n'ayant pas la vocation de fournir des renseignements directs sur la composition moléculaire du kérogène et de ses produits de craquage hydrocarbonés, nous avons tenté d'obtenir une telle information en piégeant les produits de craquage des kérogènes de trois échantillons. Les températures mises en jeu (cf. 475, 525 et 590°C), selon des paliers de 20 min, 20min et 1 heure respectivement, ont été choisies afin de permettre la décomposition la plus complète du kérogène et donc de libérer la totalité des produits susceptibles de participer au pic S_2 des échantillons. Ainsi, les produits de craquage entraînés par un courant d'azote, ont été recueillis à froid dans de l'acétone / pentane (1:1). Les pyrolysats obtenus ont été fractionnés dans des solvants organiques de polarité différente (III.4.3) et les différentes fractions ainsi obtenues ont analysées en GC-MS.

Dans un premier temps, nous avons tenté de procéder à des calculs de bilan de masse, afin d'appréhender les rendements des pyrolyses, ainsi que ceux des diverses opérations de fractionnement par solvants. Ensuite, nous aborderons l'analyse des chromatogrammes et notamment de ceux des composés aromatiques, qui pour des charbons à ce stade d'évolution constituent l'essentiel de la matière organique (Béhar et Vandenbroucke, 1987).

VII.2.1 Rendements

Pour une température de pyrolyse donnée, le rendement de l'extraction de la fraction soluble dans des solvants organiques est d'autant plus faible, d'une part, que le rang du charbon est élevé et d'autre part, qu'il a été affecté par l'oxydation. Ces contraintes nous ont obligé à utiliser une masse d'échantillon importante (280 mg à 450 mg) afin de recueillir des quantités suffisantes de pyrolysats pour réaliser leur fractionnement et l'analyse des fractions isolées.

1) Pyrolysats

Le bilan massique des quantités de matière perdue et récupérée au cours des différentes pyrolyses est consigné dans le tableau VII.5. Après avoir subi un chauffage à 475°C pendant 20 minutes, le charbon est pesé ce qui permet de déterminer la masse de matière pyrolysée par différence entre la masse initiale de l'échantillon et la masse du résidu solide de pyrolyse. L'évaporation du mélange de solvants organiques (acétone / pentane 1:1), permet d'évaluer la masse de pyrolysateur effectivement récupérée et de déduire par différence, la masse effectivement perdue durant la pyrolyse, i.e., la masse de composés gazeux et volatils qui n'ont pas été retenus dans le piège à acétone/pentane, en sortie du four de pyrolyse (Fig. III.1). Pour chaque température de pyrolyse, les différentes quantités récupérées et perdues sont exprimées en pourcentage massique. Le rendement d'extraction correspond au rapport entre la masse de pyrolysateur rapportée à la masse initiale de l'échantillon utilisé pour réaliser les pyrolyses.

Enfin, la masse de résidu récupérée à 475°C constitue la masse initiale de matériel pyrolysé à 530°C. L'ensemble des bilans¹ a été effectué pour chaque échantillon à chaque palier de température.

La première information concernant les bilans massiques de ces expériences de pyrolyse, qui est fournie par la figure VII.5a, suggère que pour l'échantillon non oxydé A21, la masse de matière pyrolysée augmente avec la température de pyrolyse, et ce, bien que les 2^e et 3^e pyrolyses soient faites avec le résidu de l'étape précédente. Lors de la pyrolyse, les échantillons qui présentent des taux d'oxydation variable (A23 et A26) enregistrent une plus forte chute de masse que leur homologue A21, mais dans des proportions différentes. En fait, la perte de masse tend d'abord à diminuer entre 475 et 530°C puis à ré-augmenter entre 530 et 590°C, notamment pour l'échantillon le plus oxydé.

La proportion de composés qui n'ont pas été recondensés (Fig. VII.b) suit fidèlement les tendances dont nous venons de faire état. En effet, à 475°C, l'échantillon oxydé, laisse s'échapper près de 90% de gaz incondensables, contrairement à l'échantillon A21 dont le

¹ Il est nécessaire de rappeler que les bilans massiques sont soumis à de fortes incertitudes liées à l'expérience elle-même ainsi qu'à des erreurs de pesée. Ainsi, l'exploitation des bilans de masse se doit de n'être effectuée qu'avec circonspection. Une autre cause d'erreur à envisager est la possibilité de réactions de craquage secondaire des produits libérés sur lesquels nous n'avons aucun contrôle. Enfin, une autre cause d'erreur majeure pourrait résider dans l'irrégularité de la dépose du charbon dans le tube de pyrolyse. Ceci peut entraîner une dégradation plus ou moins complète du charbon qui peut, au moins qualitativement, être observée par examen des résidus de pyrolyse en microscopie optique.

pyrolysats représentent plus de 99% de la masse perdue. Avec l'augmentation de la température, on note une forte chute de cette perte en gaz pour l'échantillon oxydé et moyennement oxydé dont le pourcentage massique semble se stabiliser, voire à légèrement augmenter à 590°C. En revanche, pour l'échantillon de référence A21, la quantité de gaz perdu augmente proportionnellement avec la température de pyrolyse.

Un rendement de pyrolyse qui a été établi d'après la masse de pyrolysats récupérée pour chaque échantillon, aux différentes températures de chauffage, est reporté dans la figure VII.5c. Pour l'échantillon non altéré, ce rendement augmente progressivement avec la température (5, 11 puis 14%), tandis qu'il croît brutalement à 590°C pour l'échantillon oxydé (2 à 20%). En revanche, pour l'échantillon intermédiaire dont le rendement est de 7% environ à 475°C, il diminue à 530°C puis stagne au voisinage de 3% à 590°.

	A21			A23			A26		
Température (°C)	475	530	590	475	530	590	475	530	590
mi avant pyrolyse (g)	0,2835	0,2699	0,2338	0,4085	0,3400	0,3205	0,4460	0,3676	0,3576
m pyrolysé (g)	0,0136	0,0361	0,1547	0,0685	0,0195	0,0194	0,0784	0,0100	0,0870
m pyrolysats (g)	0,0135	0,0297	0,0323	0,0293	0,0107	0,0099	0,0109	0,0086	0,0709
m gaz (g)	0,0001	0,0064	0,1224	0,0392	0,0088	0,0095	0,0675	0,0014	0,0161
% (non cumulés)									
% massique pyrolysé	4,80	13,38	66,17	16,77	5,74	6,05	17,58	2,72	24,33
% solide récupéré	99,26	82,27	20,88	42,77	54,87	51,03	13,90	86,00	81,49
% gaz perdu	0,74	17,73	79,12	57,23	45,13	48,97	86,10	14,00	18,51
échantillons	A21			A23			A26		
nacelle de stockage (T°C)	475	530	590	475	530	590	475	530	590
m (init.) pyrolysats nacelle	0,0135	0,0297	0,0323	0,0293	0,0107	0,0099	0,0109	0,0086	0,0709
separation sur mini-colonne de Florisil									
m (heptane)	0,0008	0,0005	0,0004	0,0001	0,0005	0,0001	0,0002	0,0004	0,0001
m (DCM)	0,0016	0,0001	0,0006	0,0002	0,0002	0,0001	0,0001	0,0002	0,0003
m (DCM/MeOH)	0,0014	0,0016	0,0006	0,0011	0,0009	0,0004	0,0004	0,0004	0,0025
m (MeOH)	0,0002	0,0014	0,0007	0,0006	0,0004	0,0001	0,001	0,0002	0,0081
m totale récupérée	0,004	0,0036	0,0023	0,002	0,002	0,0007	0,0017	0,0012	0,011
m non récupérée (insoluble)	0,0095	0,0261	0,03	0,0273	0,0087	0,0092	0,0092	0,0074	0,0599
% insoluble	70,37	87,88	92,88	93,17	81,31	92,93	84,40	86,05	84,49
m (heptane + DCM)	0,0024	0,0006	0,0010	0,0003	0,0007	0,0002	0,0003	0,0006	0,0004
rendement réelle hept + DCM (%)	17,777778	2,020202	3,0959752	1,023890785	6,542056075	2,020202	2,7522936	6,9767442	0,5641749
rendement extraction (%)	4,7619048	11,004076	13,815227	7,172582619	3,147058824	3,0889236	2,4439462	2,3394995	19,826622
rendement réelle (%)	29,62963	12,121212	7,120743	6,825938567	18,69158879	7,0707071	15,59633	13,953488	15,51481
% heptane	20,00	13,89	17,39	5,00	25,00	14,29	11,76	33,33	0,91
% (DCM)	40,00	2,78	26,09	10,00	10,00	14,29	5,88	16,67	2,73
% (DCM/MeOH)	35,00	44,44	26,09	55,00	45,00	57,14	23,33	33,33	22,73
% (MeOH)	5,00	38,89	30,43	30,00	20,00	14,29	58,82	16,67	73,64

Tableau VII.5 : bilans massiques de la pyrolyse offline et des étapes du fractionnement des échantillons d'Alès

2) Fractions

La méthode de fractionnement du pyrolysats est présentée dans le chapitre III.4.3. Néanmoins, pour plus de clarté, il nous paraît nécessaire de la rappeler brièvement. Dans un premier temps, le pyrolysats est déposé sur une mini-colonne de Florisil avec du dichlorométhane (DCM) / méthanol (MeOH) (1:1). Une fois la dépose effectuée, on procède à une élution selon une séquence de différents solvants (Logan et Eglinton, 1995) ou mélanges de solvants de polarité croissante (heptane, DCM, DCM / MeOH, MeOH). Ceci permet de séparer l'extrait en différentes fractions de polarité croissante. Après évaporation du solvant, les fractions éluées sont pesées. Ceci permet de calculer les bilans de masse qui sont exprimés

en % dans le tableau VII.5. Pour l'analyse GC-MS les fractions sont redissoutes dans du toluène contenant un standard interne de concentration connue.

Des quantités notables de pyrolysats ont été obtenues des différents échantillons, aux différentes températures de pyrolyse. Mais la solubilisation de ces pyrolysats dans du DCM / MeOH (1:1) a été extrêmement difficile. Finalement, une certaine quantité de pyrolysat qui n'a pas pu être déposée en tête de mini-colonne constitue donc un pyrolysat dit insoluble. La proportion de ce pyrolysat insoluble a toujours été supérieure à 70% de la masse de pyrolysat initiale (Tab. VII.5) et implique les faibles rendements obtenus après fractionnement du pyrolysat (Fig. VII.5d). Selon nos observations, la présence de ce résidu s'explique d'une part, par l'agrégation de ce pyrolysat dans la nacelle lorsque celui-ci est repris au DCM/MeOH et d'autre part, juste après la dépose, lorsque ce pyrolysat bouche partiellement l'espace entre les grains de Florisil (appelé également volume mort). Pour l'échantillon non oxydé A21, la proportion de ce matériel insoluble croît avec la température. En revanche, il ne semble pas y avoir d'évolution évidente pour les deux autres échantillons qui présentent un pourcentage de résidu insoluble élevé, dépassant parfois les 90% (A23 – 475-590). Au total, 4 fractions éluées avec 4 solvants différents ont été séparées. Leur pourcentage massique, donné dans le tableau VII.5, a été calculé à partir de la masse éluee avec ce solvant, par rapport à la masse totale de la fraction étudiée, effectivement obtenue pour un échantillon et une température donnée. Il serait fastidieux de décrire les diverses évolutions que ces fractions permettent de mettre en évidence entre les échantillons étudiés et les températures mises en œuvre. Aussi, nous nous bornerons à décrire les grandes lignes de l'évolution de ces 4 fractions avec les précautions qu'imposent les faibles masses qu'elles accusent parfois.

Pour la fraction heptane, dans laquelle sont concentrés les alcanes (linéaires et ramifiées), et les composés de la famille des hopanes (cf. infra), les plus fortes proportions, hormis pour l'échantillon le plus oxydé, ont été obtenues à 475 et 590°C. On notera qu'à 475°C, cette fraction est mieux représentée dans les échantillons A21 et A26.

La fraction éluee au DCM, qui renferme l'essentiel des composés aromatiques, constitue près de la moitié en masse des fractions éluées à 475°C pour l'échantillon A21. A 530°C, la proportion la plus forte (i.e. 16,7%) est obtenue à partir de l'échantillon le plus oxydé. En revanche, à 590°C, avec un taux de 26,1% elle est, à nouveau, la mieux représentée dans l'échantillon non altéré. Enfin pour A23, elle constitue toujours une fraction relativement modeste comprise entre 10 et 14%.

La fraction éluee au DCM/MeOH, dans laquelle ont été reconnus des tri et tétra phényles ainsi que des composés oxygénés non déterminés, représente, notamment dans l'échantillon A23, une forte proportion du bilan de masse de ces 4 fractions. Pour les échantillons A21 et A26, elle est mieux représentée à 530°C.

Enfin, la dernière fraction qui n'a donné aucun signal en CG-SM est majoritaire (59 et 74%) dans l'échantillon le plus oxydé (sauf à 530°C). Elle diminue avec la température pour l'échantillon intermédiaire (de 30 à 14%). Pour l'échantillon non oxydé, elle est mineure à 475°C mais représente toutefois 39 et 30 %, respectivement à 530 et 590°C.

Au total, il est difficile de réaliser un réel bilan des différentes masses obtenues. Un tel exercice apparaît d'autant plus vain qu'une répétition de la pyrolyse de l'échantillon A21 réalisée dans les mêmes conditions, n'a pas donné les mêmes rendements. Toutefois, il semble que certaines tendances assez fiables se dégagent, comme la quantité de gaz perdu, qui semble croître avec la température pour l'échantillon non oxydé et inversement pour l'échantillon oxydé. Nous pouvons également valider les fortes quantités de fractions insolubles pour les différents échantillons. D'une manière logique, les deux premières fractions (i.e. heptane et DCM, qui permettent d'isoler les fractions aliphatique et aromatique) sont mieux représentées dans l'échantillon non altéré qui possède l'IH le plus élevé (i.e. 84 mgHC.g⁻¹COT, Fig. VII.5e). On notera également que la proportion de la fraction éluee au DCM diminue avec le taux d'oxydation à 475°C et 590°C mais augmente à 530°C. Enfin, la fraction éluee à l'heptane augmente avec ce taux d'oxydation à 530°C mais diminue à 590°C.

VII.2.2 Analyses des chromatogrammes

Les chromatogrammes ont été réalisés par CG-SM, sur la fraction des alcanes, et sur celle des composés aromatiques. Nous ne traiterons pas les fractions éluées au DCM/MeOH et au MeOH, ni de la famille des composés hopaniques présents dans la fraction éluee à l'heptane. Ci-dessous sont représentés des chromatogrammes partiels d'ions spécifiques à certains des composés étudiés, parmi les alcanes et les composés aromatiques (Fig. VII.6-7). Ces chromatogrammes sont classés en colonne selon l'accroissement du taux d'oxydation des échantillons et en lignes selon la température de pyrolyse. Les chromatogrammes complets acquis en CG-SM (TIC en anglais) sont consignés en annexe (Fig. AIII.7).

1) *n*-alcanes ($m/z = 57+71+85+99$)

Les *n*-alcanes sont présents dans la fraction éluee à l'heptane. D'une manière générale ces composés sont directement hérités des cires cuticulaires des végétaux supérieurs. Ils sont alors presque exclusivement à nombre impair d'atomes de carbone et sont dominés par des composés lourds : *n*-C₂₇, *n*-C₂₉, *n*-C₃₁, voire *n*-C₃₃ (Marseille et al, 1999). Autrement, les *n*-alcanes peuvent aussi être produits en abondance notable, par décarboxylation d'acides gras de longueur de chaîne variable mais à nombre pair d'atomes de carbone, ce qui doit donc conduire à la formation de *n*-alcanes impairs durant la diagenèse. Ultérieurement, le développement des réactions de craquage thermique tend à faire disparaître le différentiel de parité et d'imparité des chaînes. La dégradation des longues chaînes que favorise le processus de dégradation thermique entraîne un déplacement de la distribution des *n*-alcanes vers les termes les plus légers de ces composés (Peters et Moldowan, 1993). L'accentuation de ces processus dans la fenêtre à huile pétrolière, voire au-delà, tend finalement à faire disparaître les hydrocarbures linéaires au profit du seul méthane. Cependant, une fraction de ces composés qui pourraient être confinés dans la structure du kérogène pourraient y être préservés par protection stérique; ils ne se libéreraient alors qu'assez tardivement, dans la fenêtre à gaz (Behar et Vandenbroucke, 1987).

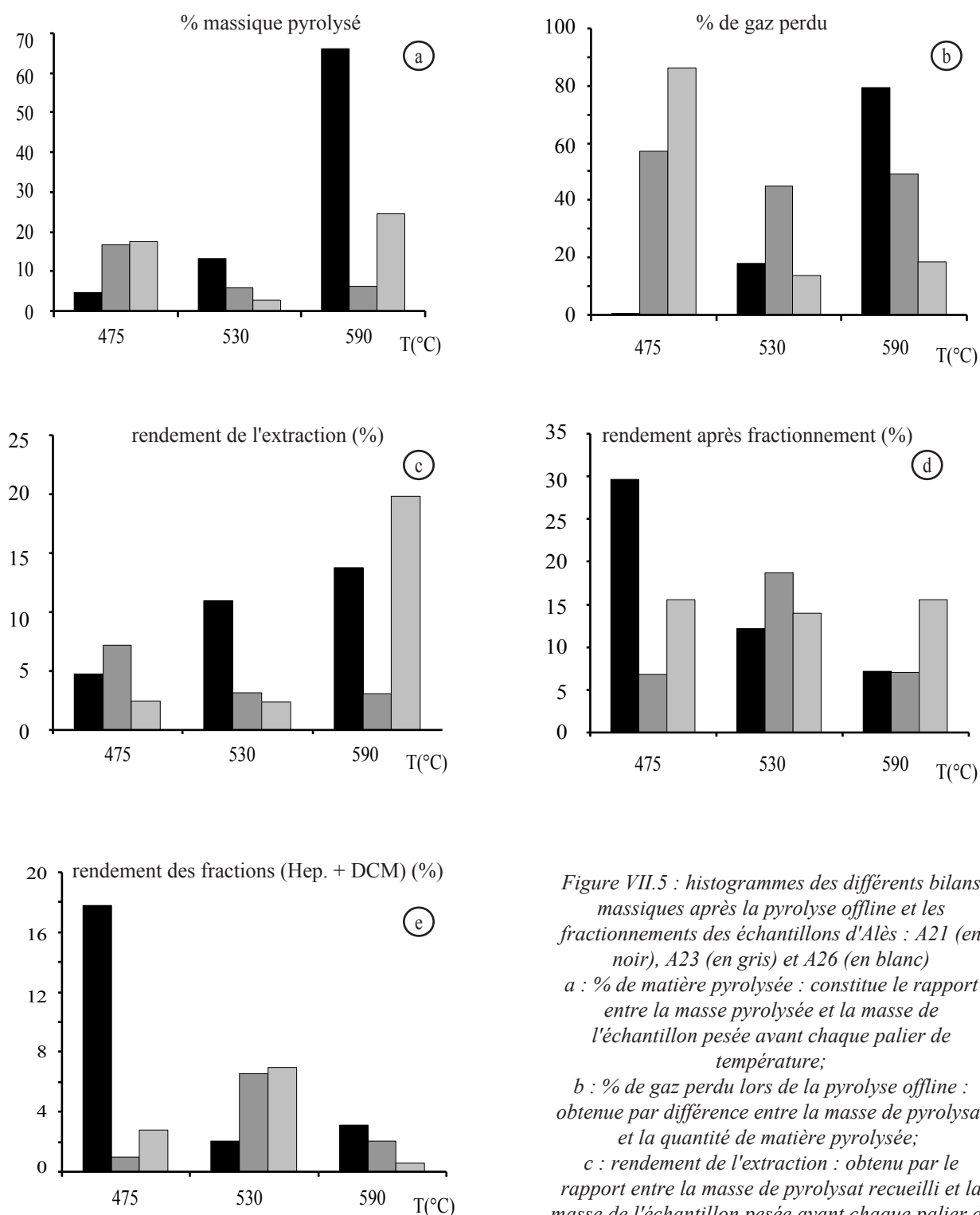


Figure VII.5 : histogrammes des différents bilans massiques après la pyrolyse offline et les fractionnements des échantillons d'Alès : A21 (en noir), A23 (en gris) et A26 (en blanc)
 a : % de matière pyrolysée : constitue le rapport entre la masse pyrolysée et la masse de l'échantillon pesée avant chaque palier de température;
 b : % de gaz perdu lors de la pyrolyse offline : obtenue par différence entre la masse de pyrolysate et la quantité de matière pyrolysée;
 c : rendement de l'extraction : obtenu par le rapport entre la masse de pyrolysate recueilli et la masse de l'échantillon pesée avant chaque palier de température;
 d : rendement après fractionnement : constitue le rapport entre la masse recueillie après fractionnement exprimé en %, par rapport à la masse de pyrolysate;
 e : rendement des fractions éluées à l'heptane et au DCM : obtenue entre le rapport de masses récupérées de ces deux fractions par rapport à la masse de pyrolysate.

A 475°C, l'échantillon de référence A21 fournit une distribution de n-alcanes dominée par les composés n-C₂₂ et n-C₂₄. Ces composés pourraient provenir d'une réduction d'acides gras de même nombre d'atomes de carbone, notablement abondants dans les végétaux supérieurs. Vers les plus hauts poids moléculaires, la forte prédominance de ces composés à nombre pair d'atomes de carbones laisse place à une prédominance moins marquée de composés à nombre impair d'atomes de carbone. L'abondance relative des composés n-C₂₇ et n-C₂₉ est alors typique des signatures des cires cuticulaires des végétaux supérieurs continentaux (Fig. VII.6). A 530°C la distribution de n-alcanes est dominée par les composés n-C₂₂ et n-C₂₇. Les prédominances de composés pairs ou impairs ont alors pratiquement disparu en réponse au craquage thermique subi par les échantillons. A 590°C, la poursuite du craquage pourrait, au moins *pro parte*, être tenue pour responsable de l'augmentation d'intensité des composés les plus légers, dominés par le n-C₂₀, au détriment de leurs homologues plus lourds (>n-C₂₄) qui restent néanmoins dominés par le n-C₂₇. Ainsi, avec l'accroissement de la température, les n-alcanes de l'échantillon non oxydé A21 voient le centroïde de leur distribution se déplacer vers des chaînes les plus courtes.

L'échantillon moyennement oxydé A23 montre des chromatogrammes presque identiques quelles que soient les températures de pyrolyse (Fig. VII.6). Les distributions sont dominées par les composés n-C₂₇ et n-C₂₉, avec toutefois, un mode secondaire en n-C₂₂ qui s'accroît avec l'accroissement de la température. Ainsi, une légère prédominance des composés n-C₂₇ et n-C₂₉ typiques des cires cuticulaires de végétaux supérieurs, persiste sans changement notable, aux trois températures expérimentées. Enfin, le signal qui apparaît un peu plus intense à 530°C, semble être du même ordre de grandeur aux deux autres températures.

A 475°C la distribution des n-alcanes fournie par l'échantillon A26, le plus oxydé, est tout à fait comparable à celle fournie par l'échantillon précédent A23. Cette distribution est largement dominée par les n-alcanes lourds et notamment par les composés impairs n-C₂₇ et n-C₂₉. Celle obtenue à 530°C à partir de ce même échantillon A26 est tout à fait comparable à celle issue de l'échantillon A23, mais à cette fois à 590°C. Elle se distingue principalement de la précédente par un mode secondaire en n-C₂₂. Enfin, après chauffage à 590°C, la distribution de n-alcanes issue de ce même échantillon fortement oxydé, se distingue assez nettement de toutes les autres en sens que si elle reste dominée par des composés lourds centrés sur le n-C₂₇, elle ne présente aucune trace de prédominance paire ou impaire, et surtout, montre une forte chute des proportions des composés considérés avec les poids moléculaires décroissants.

L'analyse des chromatogrammes a aussi permis de mettre en évidence de nombreux autres composés, notamment des alcanes ramifiés, des alcènes et des composés de la famille des hopanes (dans l'échantillon non oxydé et à 475°C). Nous ne discuterons pas ici de ces divers composés qui n'apportent *a priori* pas d'élément d'information véritablement pertinent pour notre démonstration.

2) Aromatiques

La fraction aromatique a principalement été caractérisée dans la fraction éluée au DCM. Le chromatogramme partiel présenté en figure VII.7, a été établi en sélectionnant une grande quantité d'ions correspondant à la masse molaire des composés aromatiques les plus communs dans des extraits d'échantillons géologiques (Fig. AIII.9). Ces composés sont regroupés en familles (Tab. VII.7) définies par le nombre de noyaux aromatiques caractéristiques qu'elles comportent.

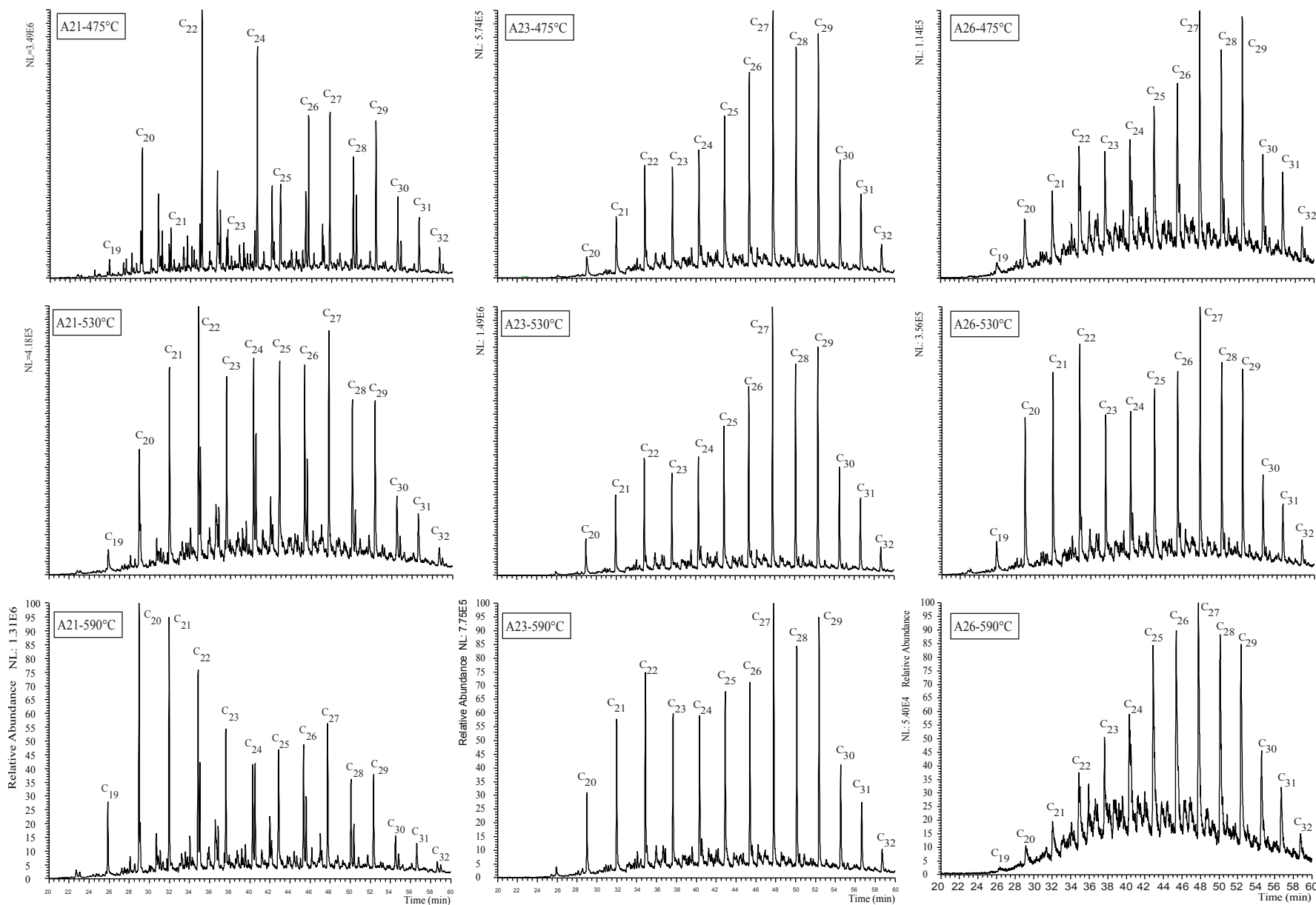


Figure VII.6 : chromatogrammes partiels, des n-alcanes sélectionnés à partir de leurs ions spécifiques ($m/z=57+71+85+99$), de la fraction élue à l'heptane des échantillons pyrolysés d'Alès (A21, A23, A26)

note : les chromatogrammes sont rangés en ligne, par échantillon et température croissante; en colonne, par taux d'oxydation croissant.

A 475°C et pour l'échantillon le moins oxydé (A21), les familles de pics les plus intenses sont attribuées d'une part aux méthylphénanthrène (*A1*; MP)¹ et d'autre part à une coélution possible de deux composés, le méthylpyrène (*I1*, MPy) et le méthylfluoranthène (*F1*, MFla), dont les ions moléculaires sont identiques et égaux à 216 uma. On notera également un pic bien exprimé de composés soufrés de la famille des benzonaphtothiophène (*K*, BNT). A 530°C, on note que l'accroissement de la température provoque d'une part une diminution de l'intensité globale du signal et d'autre part une disparition, ou du moins une raréfaction des composés aromatiques les moins lourds comportant 3 noyaux aromatiques, notamment les diméthylfluorènes (*B2*; DMF) phénanthrènes et méthylphénanthrènes (*A*, *A1*, *P*, MP). A haute température (i.e. 590°C), le chromatogramme de cette fraction aromatique ne représente plus qu'un massif de composés non résolus (UCM : Unresolved Complex Mixture). Ce massif irrésolu affecte une allure pseudo-bimodale qui pourrait correspondre, d'abord, au signal des méthylpyrènes et méthylfluoranthènes, puis, pour de plus longs temps de rétention au signal des méthylbenzofluoranthènes (*VI*, MBFla), méthylbenzopyrènes (*O1*, MBPy) et aux méthylpérylènes (*PI*, MPery).

A 475°C, l'échantillon A23 qui présente un taux d'oxydation intermédiaire se singularise par une absence quasi-complète des phénanthrènes (MP, DMP). En effet, seuls subsistent, en faible abondance, les triméthylphénanthrènes (*A3*, TMP) et les méthylphénylnaphtalènes (*E1*, MPhN). En revanche, le pic aux méthylpyrènes / méthylfluoranthènes s'exprime clairement, ainsi que celui attribué aux benzonaphtothiophènes. Enfin, pour des temps de rétention plus élevés, on note des pics attribuables aux chrysènes et triphénylènes (*L*, *C* et Tpn) ainsi qu'aux benzofluoranthènes (*N*, BFla). A 530°C, ce même échantillon A23 produit un massif complexe irrésolu d'allure très comparable à celui fourni par l'échantillon de référence à l'issue de la troisième phase de chauffage, c'est à dire à 590°C. A cette même température l'échantillon A23 produit un chromatogramme de composés aromatiques tout à fait comparable à celui qu'il avait produit à l'issue de l'étape de chauffage précédente. Toutefois il se pourrait que l'intensité des méthylbenzofluoranthènes et méthylbenzopyrènes qui participeraient au second renflement de l'UCM sont un peu plus faible à 590°C qu'à 530°C.

Pour l'échantillon A26, le plus oxydé, seule une faible intensité du signal a été obtenue, et ce, dès la première étape de chauffage à 475°C. Ainsi, la fraction aromatique apparaît pour l'essentiel constituée de reliquats de molécules de faible masse, avec notamment des di et triméthylphénanthrènes (*A2*, *A3*, DMP, TMP) et des phénylnaphtalènes (*E*, PhN). Cependant, contrairement aux deux autres échantillons, les fluoranthènes et pyrènes (*F*, *Py*, *FLa*) s'expriment mieux. Deux grands pics apparaissent constitués par des benzonaphtothiophènes et des chrysènes et / ou triphénylènes. Vers de plus longs temps de rétention, un UCM se développe avec, *a priori*, un pic de benzofluoranthène qui s'en démarque. A 530°C, contrairement à l'échantillon A23, la fraction aromatique de A26 présente les mêmes pics qu'à 475°C, mais toutefois sur un UCM apparemment mieux développé. A 590°C le chromatogramme se résume à un massif d'UCM. L'apex de ce massif correspond aux temps de rétentions les plus élevés des composés préalablement évoqués (MBFla et MBPy).

Pour un échantillon donné et à différente température (Fig. VII.7), on note (1) une augmentation relative du signal des composés aromatiques les plus lourds (4 à 6 cycles) par rapport à ceux comportant 3 cycles (2) une meilleure résistance des composés soufrés (DBT, BNT) face à la dégradation thermique et (3) pour un même nombre de cycles (soit 3), une résistance plus importante des composés phényles (PhN) face à la dégradation thermique. Dans des stades ultimes il y a apparition d'un UCM, qui se produit à d'autant plus basse température

¹ Cette désignation correspond d'une part à celle du tableau VII.7 et d'autre part à la nomenclature couramment admise.

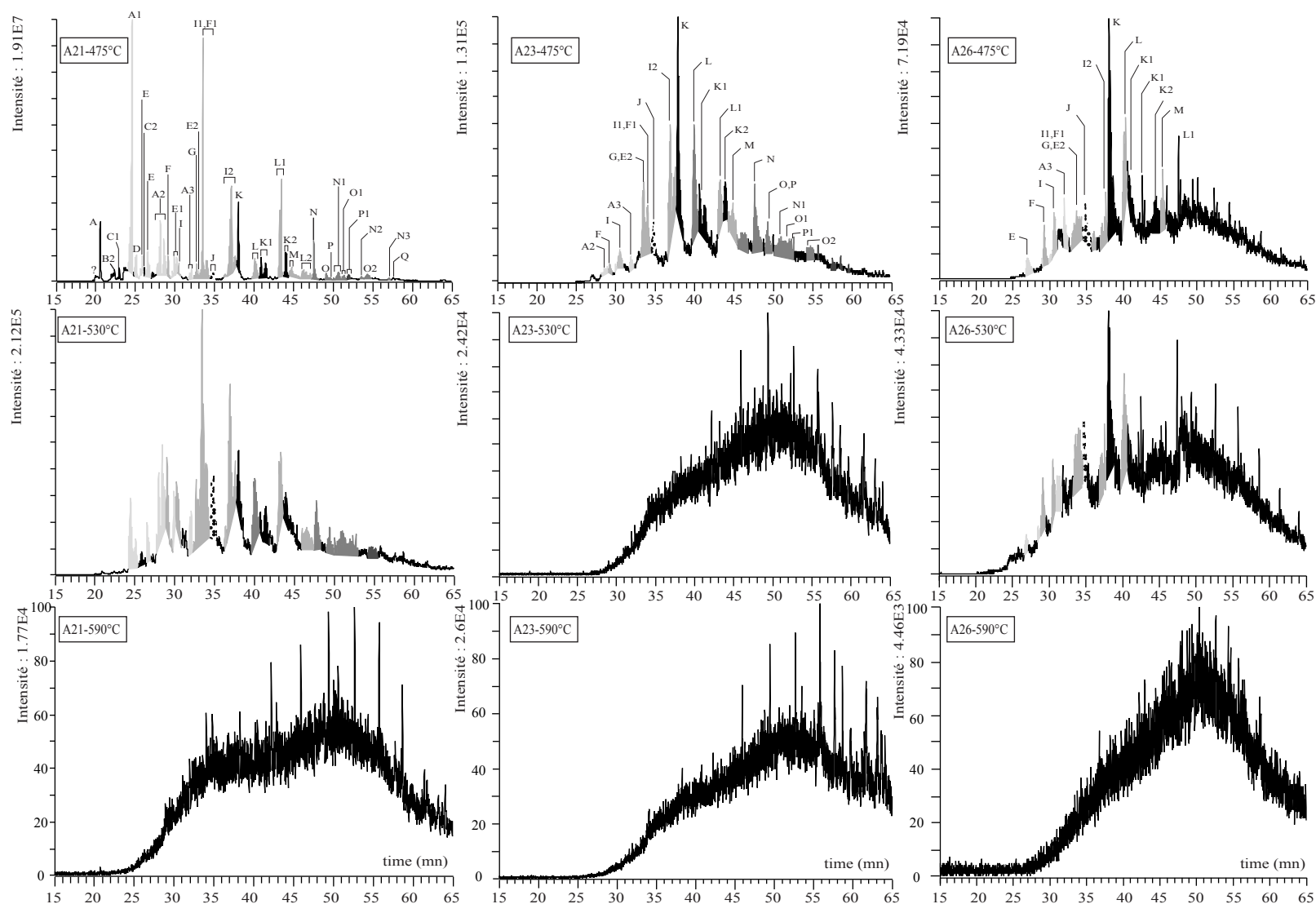


Figure VII.7 : chromatogrammes partiels des entités aromatiques sélectionnées selon leurs ions spécifiques, ($m/z = 178 + 192 + 193 + 202 + 204 + 206 + 212 + 215 + 218 + 220 + 226 + 230 + 232 + 234 + 242 + 252 + 254 + 256 + 262 + 266 + 280 + 284 + 298 + 302$) de la fraction éluée au DCM des échantillons pyrolysés d'Alès (A21, A23, A26).

gris clair-moyen-foncé : famille à 3-4-5 cycles aromatiques; en noir : les composés soufrés, en motif circulaire : composés non certifiés (BbPh) voir aussi Tab. VII.7

que l'échantillon est oxydé. Ces UCM sont toutefois caractérisés par un même ordre de grandeur de leur intensité relative, quel que soit le chromatogramme examiné, seul l'intensité des pics, se développant sur ce massif, varie, en diminuant avec l'accroissement de la température et de l'oxydation.

désignation Fig. VII.10	molécule	abréviations courantes
A, A1, A2, A3	Phenanthrene, MéthylPhénanthrene.	P, MP, DMP, TMP
B2	DiMéthylFluorene	DMF
C, C1, C2	DiBenzoThiophene, MéthylDibenz..	DBT, MDBT, DMBT
D	DiMéthylDiHydroAnthracene ?	DMDHyA
E, E1, E2	PhenylNaphtalene, MéthylPhén..	PhN, MPhN, DMPPhN
F, F1, F2	Fluoranthene, MéthylFl...	Fla, MFla, DMFla
G	BenzoFluorene	BF
II1,12	MéthylPyrène, DiMéthylPyrène	MPy, DMPy
J	Tétrahydro (Chrysène ou Triphénylène) ou BenzybiPhenyl ?	TeHyC / TeHyTpn ou BbPh
K, K1, K2	BenzoNaphtoThiophene, Méthyl...	BNT, MBNT, DMBNT
L, L1, L2	Chrysene ou Triphénylène	C, MC, DMC ou Tpn, MTpn, DMTpn
M	PhenylPhenanthrene	PhP
N, N1, N2, N3	BenzoFluoranthene, Méthyl...	BFla, MBFla, DMBFla, TMBFla
O, O1, O2	BenzoPyrene, MéthylBenzoPyrène	BPy, MBPy, DMBPy
P	Perylene	Pery
Q	IndenoPyrene	InPy

Tableau VII.7 : désignation et familles d'entités aromatiques définies selon l'analyse de la figure VII.7 avec leurs noms usuels - les codes de couleurs sont conformes à ceux des pics de la figure VII.7 : en niveau de gris correspondent au nombre de cycles (i.e. 3 à 5), en noir les composés soufrés.

VII.2.3 Discussion partielle

Nous aborderons successivement deux points distincts qui concernent d'une part les rendements obtenus et leurs implications sur le signal S_2 de la pyrolyse RE6, d'autre part, les informations apportées par les n-alcanes et les distributions de composés aromatiques.

1) Informations apportées par les différents rendements

Nous ne traiterons pas de l'ensemble des bilans de masse qui présentent très vraisemblablement des erreurs assez importantes en raison des sources d'incertitudes énoncées précédemment (VII.2.1).

Cependant, au vu des différents graphes (Fig.VII.5a à e), il est possible de mettre en évidence une relation les différents bilans et la signature du pic S_2 des échantillons analysés (Fig. VII.1). Si l'on considère que les hydrocarbures qui participent à l'édification du pic S_2 de la pyrolyse RE6 sont concentrés dans les fractions heptane et DCM des pyrolysats, et qu'en outre, une augmentation de la température provoque une chute des IH, alors l'évolution du rendement de ces deux fractions par rapport à la masse de pyrolysats suit fidèlement

l'accroissement de la température expérimentale. De plus, on notera, qu'à 475°C, c'est l'échantillon le moins oxydé qui est caractérisé par le rendement de pyrolyse le plus fort, ce qui est parfaitement conforme avec son fort IH initial. Toutefois, pour les deux échantillons oxydés, on note un désaccord entre cette logique et l'évolution des rendements de pyrolyse, notamment à 530°C. Outre les incertitudes sur la détermination des bilans de masse, ce désaccord pourrait aussi provenir de processus de craquage secondaires qui fausseraient également ces bilans.

Cette même logique d'évolution, avec l'accroissement de la température est soulignée par l'évolution des masses de gaz perdues (Fig. VII.5b). Pour l'échantillon non altéré A21, on note une augmentation *a priori* normale de la quantité de gaz légers avec la température de pyrolyse. Le fait que la pyrolyse à 475°C de l'échantillon le plus oxydé se résume à une forte libération de gaz, semble bien s'accorder avec une consommation par oxydation, de l'essentiel des hydrocarbures normalement susceptibles de participer au pic S₂. La diminution ultérieure de cette masse de gaz avec les températures croissantes ne serait qu'une marque secondaire de l'appauvrissement de la fraction pyrolysable "lourde" par la température. Ainsi, la forte production des composés gazeux obtenue après chauffage de l'échantillon A26 à 475°C, pourrait résulter de l'action du processus oxydant sur ses groupements aliphatiques, soit, plus précisément sur leur dégradation préalable. En effet, il semble que l'oxydation favorise la réduction de la longueur des chaînes aliphatiques (Anderson et Johns, 1986; Pandolfo et al., 1987; Gérard-Zaugg, 1994; Faure et al., 1999), ce que confirment également nos résultats (Fig.V.21). Ainsi, ces chaînes légères de n-alcanes néoformées seraient immédiatement craquées en composés légers qui participeraient alors en fortes proportions au gaz expulsés lors du chauffage de l'échantillon.

Bien qu'il soit difficile, de comparer les résultats de la pyrolyse offline avec ceux de la pyrolyse RE6 compte tenu notamment de lois de chauffe très différentes, il semble clair que les composés concentrés dans les fractions heptane / DCM constituent l'essentiel des hydrocarbures participant aux pics S₂ de la pyrolyse Rock-Eval, et notamment aux composantes F1 et F2 déterminées par décomposition (section VII.1.1). De même, les composantes F3 et F4, qui apparaissent les plus stables, seraient vraisemblablement dues à des composés légers, gazeux (C₁ à C₅; Behar et al., 1997) voire encore, à des molécules aromatiques simples libérées à de très hautes températures (Gavalas et al., 1981). Ainsi les pics S₂ des échantillons altérés qui ne comportent pratiquement plus que les composantes F3 et F4, seraient essentiellement constitués de composés légers.

2) Informations portées par les n-alcanes et la fraction aromatique

De prime abord, il est nécessaire de rappeler que les massifs de "mélanges de complexes irrésolues" (UCM) sont toujours présents dans tous les chromatogrammes des fractions aromatiques étudiées. Ceci est notamment attesté par des teneurs de même grandeur pour les diverses fractions analysées, l'absence apparente d'UCM résultant simplement de leur "écrasement" du fait de la présence de pics de composés abondants et bien définis comme c'est le cas pour l'échantillon A21 chauffé à 475°C. D'autre part, la mise en œuvre d'un tel protocole expérimental ne peut nous mettre à l'abri de processus incontrôlables tels que les craquages secondaires. Pour une distribution de n-alcanes, il devrait se distinguer par une distribution étalée des composés, sans prédominance, vers des poids moléculaires plus légers.

n-alcanes :

Bien que les échantillons analysés soient placés largement au-delà de la fenêtre à huile, ils renferment une fraction aliphatique (alcanes, alcènes et hopanoïdes) non négligeable qui s'expriment jusqu'au terme de la pyrolyse, mais qui tend toutefois à se raréfier comme en témoignent les intensités relatives des enregistrements.

En outre, et de façon étonnante, il semble que deux familles distinctes de n-alcanes, une issue de la réduction d'acides gras ($n\text{-C}_{22}$) et l'autre provenant de cires cuticulaires héritées des végétaux supérieurs aient été préservées pendant la diagenèse thermique (Fig. VII.6; A21 à 475°C). D'une manière encore plus surprenante, il semble que la parité initiale du mode des acides gras ait également été protégée de cette dégradation thermique. Sans avoir la capacité de confirmer cette hypothèse, nous avons donc envisagé une protection de ces n-alcanes dans la structure aromatique des charbons, à l'instar de ce qu'ont proposé Béhar et Vandenbroucke (1987).

Concernant les n-alcanes de bas poids moléculaires, les liaisons qu'ils constituent avec la structure du charbon paraissent fortement sensible face à l'oxydation, ce que souligne la comparaison des chromatogrammes à 590°C (Fig. VII.6). En outre cette hypothèse est confirmée par la comparaison à 475°C des chromatogrammes des échantillons : pour les plus oxydés, ces n-alcanes semblent bien avoir été préférentiellement soumis à une attaque oxydative. Enfin et selon cette même idée on peut envisager que l'oxydation ait affaibli la liaison des hydrocarbures hérités des acides gras (mode en $n\text{-C}_{22}$) avec le kérogène, ce qui fait que ceux-ci auraient été émis à 530°C contre 590°C pour l'échantillon moins oxydé A23. Des températures encore plus élevées auraient pu être requises pour l'échantillon de référence A21, si l'on en juge par les très fortes proportions de composés légers ($n\text{-C}_{20}\text{-}n\text{-C}_{21}$) produites à 590°C. Cependant, pour l'échantillon A21 à 590°C, on peut supposer l'action d'un craquage secondaire qui induit une distribution de ces n-alcanes sans prédominance apparente et dont le centroïde se déplace vers des poids moléculaires plus légers ($n\text{-C}_{20}$) que ceux des chromatogrammes obtenus à 475 et 530°C. Cette distribution imputée à un craquage secondaire semble également s'accorder avec la quantité de gaz perdue pendant la pyrolyse (Fig. VII.5).

En revanche, les n-alcanes lourds, des cires cuticulaires, semblent mieux résister face à la dégradation oxydative. Ainsi et hormis à 530°C, l'échantillon le plus oxydé ne libère plus que ces composés (mode en $n\text{-C}_{27}$). Une autre manière de voir et d'exprimer les choses est de comparer les trois distributions de n-alcanes obtenues après chauffage à 590°C. Il apparaît ainsi très clairement que l'oxydation croissante des charbons s'exprime par une disparition progressive de ces composés supposés hérités des acides gras dans la gamme $n\text{-C}_{20}$ – $n\text{-C}_{24}$. Une telle disparition n'affectant *a priori* pas les n-alcanes plus lourds probablement issus des cires cuticulaires (mode en $n\text{-C}_{27}$ - $n\text{-C}_{31}$), on est amené à envisager deux modes distincts d'association de ces deux types de composés avec le kérogène. La fonction carboxylique des acides gras leur permettrait une véritable association chimique, peut être à la périphérie des USB, alors que les n-alcanes des cires cuticulaires, dépourvus de fonction hétéroatomique réactive, en seraient réduits à se dissimuler dans des sites stériques ou ils ne seraient que physiquement protégés. Cependant, compte tenu de ce qui précède, c'est pourtant ce mode d'association physique qui s'avérerait le plus efficace pour protéger ces composés de l'oxydation, voire du craquage.

aromatiques :

En ce qui concerne la fraction aromatique, il convient de noter l'effet de la dégradation thermique qui se traduit par une perte d'une large part des entités aromatiques produites par chauffage de l'échantillon de référence A21 après chauffage à 475°C. Néanmoins, si l'on conçoit aisément que la dégradation thermique conduit à une perte d'aromatique de poids moléculaires de plus en plus lourds avec l'accroissement de la température, il semble que l'oxydation produise également les mêmes dégâts. En effet, les analogies entre les distributions de composés aromatiques issues, d'une part, de l'échantillon moyennement oxydé A23 après chauffage à 475 °C avec celle de l'échantillon non oxydé A21 chauffé à 530°C, et d'autre part de l'échantillons A23 chauffé à 530 °C avec celle de l'échantillon A21 chauffé à 590°C, illustrent bien les similitudes des transformations provoquées par l'oxydation et par le chauffage. Dans le détail, on note toutefois quelques différences comme la relative stabilité des composés soufrés (BNT) ou la dégradation plus rapide des méthylpyrènes face à l'oxydation, le groupement méthyle de ces derniers pouvant constituer une cible privilégiée. Mais dans l'ensemble, l'analogie apparaît assez remarquable. Toutefois, la stabilité du rapport H/C entre les deux échantillons A23 et A26 (i.e. égale à 0,53), pourrait illustrer l'absence de la libération d'entités moléculaires. Cependant, la diminution de l'IH enregistrée entre les échantillons A23 (39 mgHC.g⁻¹COT) et A26 (19 mgHC.g⁻¹COT) suggère une légère perte de composés hydrocarbonés (déméthylation, cf. ci-dessous). De ce fait, nous sommes obligés d'admettre, pour maintenir le H/C constant, une libération partielle de molécules, notamment aromatiques, dont le H/C, est à la fois, supérieur et inférieur à celui des deux échantillons. Les entités moléculaires restantes dans le charbon verraient leur composition chimique (i.e. gain d'oxygène pour former des alcools et acides, soient des AHT) se modifier pour acquérir des propriétés physico-chimiques qui ne leur permet pas d'être éluées au DCM mais plutôt dans des solvants plus polaires. Cette mécanisme s'accorderait avec la diminution puis la disparition de l'intensité des pics de ces molécules aromatiques, comportant principalement 4 voire 5 cycles, dans les chromatogrammes de la fraction aromatique (échantillon A26).

Si l'on examine maintenant les chromatogrammes des trois échantillons après chauffage à 590 °C, on constate que l'oxydation entraîne apparemment une élimination des composés aromatiques de bas poids moléculaire qui constituent le premier mode du massif d'UCM". L'oxydation, tout comme la dégradation thermique conduit donc à une dégradation des entités moléculaires qui participent au premier mode du massif d'UCM - il suffirait certainement d'augmenter la température pour l'échantillon A21 pour que son UCM puisse être identique à celui de l'échantillon A26 à 590°C. Enfin, une analogie peut être établie entre la chute de l'IH sous oxydation croissante et la diminution de l'intensité de cette fraction aromatique, à 475°C, entre l'échantillon A21 et A26. Autrement dit, et comme nous l'avons suggéré précédemment, les molécules aromatiques de plus faibles poids moléculaires (notamment ceux qui comportent 3 voire 4 cycles) constituent également les familles F1 et F2 déterminées par décomposition (VII.1.1.1). Pour les composantes F3 et F4, aucune indication directe n'a été fournie par cette approche. Néanmoins, il apparaît que ce sont vraisemblablement les feuillets aromatiques, voire les entités aromatiques comportant 5 cycles qui libèrent les gaz légers supposés constituer ces deux composantes, vraisemblablement par déméthylation.

VII.3 Conclusions partielles

Pour l'ensemble des échantillons examinés, la décomposition des pics S₂ a permis de distinguer 4 composantes (F1, F2, F3, F4), définies par une gamme de T_{max} spécifique dont les valeurs moyennes sont respectivement de 440, 490, 550, et >600°C.

La dégradation de ces différentes composantes a révélé que celles qui sont les plus thermolabiles (F1 et F2) et les plus riches en mgHC.g⁻¹roche (S₂), sont les cibles privilégiées de l'oxydation.

De ce fait, nous avons pu établir un lien direct entre cette dégradation préférentielle et l'effondrement des IH, perceptibles dès les premiers stades de l'oxydation, qui est également concomitant d'un début d'augmentation des IORE6. Cette première étape est suivie d'une seconde qui débute avec une dégradation plus lente des composantes F3 et F4, à faibles S₂, et qui se traduit donc par une modeste chute des IH et gain conséquent en oxygène (IORE6). Ces deux phases correspondent également à celles définies précédemment de lors de l'oxydation artificielle (VI), et sont reliées à celles définies par Joseph et Oberlin (1983).

D'une manière logique, il apparaît que le T_{max} des échantillons est équivalent à celui de la composante majoritaire ou bien résulte de la participation de deux composantes présentant des S₂ voisins.

Cette dégradation différentielle, qui mime une dégradation thermique, ainsi que la relation directe entre cette dégradation et les deux étapes des réactions d'oxydation sont les principaux responsables de :

- la stabilité du T_{max} des MO moins matures face à l'oxydation, dont nous rappelons qu'elles contiennent essentiellement la composante F1 la plus oxydable;
- du "saut" de T_{max} qui semble coïncider avec la deuxième étape des réactions d'oxydation (i.e. légère perte en hydrogène et gain important en oxygène).

Ces résultats nous amènent à envisager la règle suivante : sous même intensité d'oxydation, le déplacement de T_{max} devrait être d'autant plus rapide que le rang des charbons est élevé.

La signification des composés hydrocarbonés les plus stables (composantes F3 et F4), participant à l'édification de la fin des pics S₂ a été abordée lors de l'étude de la pyrolyse offline. Il apparaît que ces deux composantes sont essentiellement constituées de gaz légers incondensables. *A contrario*, les fractions heptane / DCM constituent l'essentiel des hydrocarbures participant aux pics S₂ et notamment les composantes F1 et F2.

L'étude moléculaire a confirmé l'étroite similitude entre les effets des processus thermiques et oxydants, notamment sur la fraction aromatique. Ces effets se marquent par une altération préférentielle des hydrocarbures aromatiques à 3 voire 4 cycles, de faibles masses moléculaires (composantes F1 et F2), par rapport à ceux qui comportent plus de 4 cycles. Ces résultats impliquent donc que la première étape de l'oxydation est caractérisée par une consommation de molécules aromatiques de petites tailles (et d'aliphatiques) tandis que la seconde se caractérise par une dégradation / déstructuration plus lente de molécules de masse plus imposante aboutissant à une vraisemblable déstructuration des graphènes des USB. Enfin et bien que la fraction aliphatique soit également la cible privilégiée de l'oxydation, nous avons également mis en évidence une dégradation préférentielle des n-alcanes (mode en n-C₂₂) à la périphérie des USB par rapport à ceux qui sont protégés stériquement dans la structure du charbon (n-C₂₇).

Ainsi, à l'échelle des paramètres RE6 (IH et T_{max}), il apparaît une nette similitude entre les effets de l'oxydation et ceux produits par une dégradation thermique. Celle-ci est confortée par l'influence comparable que ces deux processus paraissent avoir sur les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques libérés d'échantillons diversement altérés, par la pyrolyse offline.

SYNTHESE DES MECANISMES DE L'OXYDATION ~ PROPOSITION D'UN SCHEMA REACTIONNEL

Qu'elles soient qualitatives ou quantitatives, les données acquises ont été à la fois d'ordre géochimique (pyrolyse RE6, analyses élémentaires), optique (observations pétrographiques, mesures de réflectance), structural (DRX, micro-IRTF), moléculaire (pyrolyse "offline") et expérimentale (oxydation artificielle, extraction alcaline). Pris indépendamment, nos résultats concernant les charbons matures du Carbonifère du Massif Central ont montré que certains d'entre eux avaient enregistré une oxydation, vraisemblablement supergène, qui, par ses caractéristiques essentielles en pyrolyse RE6 (T_{max} , IH, pic S_2), mais également d'un point de vue moléculaire, était à même de mimer une dégradation thermique.

Au terme de cette étude, le but de ce chapitre est double. Il s'agit d'abord d'établir des relations entre les diverses informations que nous avons rassemblées afin de montrer qu'elles traduisent bien le même processus, ensuite nous souhaitons, au terme d'une synthèse de ces diverses données, proposer un schéma susceptible de rendre compte de l'action de l'oxydation sur la structure du charbon. Les conséquences de cette approche devraient, entre autres, permettre d'expliquer ou du moins de mieux comprendre, les mécanismes de l'oxydation des charbons. Ainsi, nous espérons aussi répondre à la question complémentaire suivante : pourquoi le processus d'oxydation parvient-il à mimer une dégradation thermique, et ce, d'autant mieux que le charbon est de rang élevé? Le mécanisme envisagé n'a pas l'ambition d'être quantitatif. Il ne tente pas non plus d'inventorier les réactions d'oxydation s.s. que de nombreux auteurs ont par ailleurs examinées de manière approfondie (Rhoads et al., 1983; Anderson et al., 1986; Clemens et al., 1991). En revanche, nous nous appuyons sur ces observations antérieures pour valider nos propres acquis sur l'évolution des groupes fonctionnels des charbons oxydés afin des les insérer dans notre schéma synthétique. Pour des raisons de représentation graphique, ni les feuillets aromatiques (graphènes) constitutifs des USB, ni les chaînes aliphatiques résiduelles ne sont à l'échelle (Fig. VIII.1). La représentation en trois dimensions des USB présentée ci-après, s'inspire librement d'un modèle structural de kérogène de type III (Behar et Vandenbroucke, 1987). Ce kérogène, supposé présenter un H/C et un O/C (atomiques) respectivement égaux à 0,67 et 0,059, serait donc en fait légèrement moins évolué que les charbons matures, de référence, que nous avons analysés. Le nombre de cycles aromatiques constitutif d'un graphène a été fixé d'après le modèle de Behar et Vandenbroucke (1987) ainsi que d'après les données de Diamonds (1960; in Van Krevelen, 1981). Selon ce dernier auteur, pour une teneur en Corg comprise entre 88 et 90%, soit celle qui correspond à des réflectances comprises entre 1,5 et 1,9% (Tab. AII.1), le diamètre moyen des graphènes serait de l'ordre de 8 Å.

4 étapes qui marquent des stades croissants de l'oxydation des charbons sont proposés pour illustrer le développement des réactions associées (Fig VIII.1). Dans chacune de ces

étapes sont également mentionnées les relations qui existent entre les différents résultats obtenus. Le premier stade, noté **A**, correspondrait aux charbons de référence. Ainsi, les paramètres structuraux correspondants, issus de la DRX, sont ceux déterminés pour l'échantillon de référence Se5. Mais ils pourraient aussi fort bien représenter l'échantillon G51 de Saint-Etienne voire l'échantillon A21 d'Alès (à condition toutefois pour tenir compte du rang plus élevé de ce charbon de lui rajouter 1 ou 2 feuillets et de diminuer la valeur du paramètre d_{002}). Le stade **B** correspond à la première phase des réactions d'oxydation que pourraient définir les échantillons Se43 de Graissessac, voir A24 d'Alès. Le stade **C** qui marquerait la seconde phase de l'oxydation pourrait être illustré par de nombreux nombreux charbons anomaux tels que Se2 et Se6 de Graissessac, G43 de Saint-Etienne et A26 d'Alès. Enfin, l'échantillon RG2 de Graissessac pourrait être représentatif du plus avancé des stades de réaction d'oxydation considérés, soit **D**.

1) *Stade A*

Ce stade qui correspond à l'état dans lequel se trouvent les charbons non oxydés est illustré par les charbons de référence. Les paramètres définissant les USB ont été établis à partir de ceux déterminés pour l'échantillon Se5 de Graissessac (Tab. V.3). L'organisation spatiale des USB doit permettre de rendre compte de la présence d'entités hydrocarbonées diverses (chaînes aliphatiques, composés hopeniques...) susceptibles d'être protégées au sein de la structure du charbon, comme cela a été mentionné dans le chapitre VII (Fig. VII.1-4; Fig. VII.6). Aux entités aliphatiques peuvent également s'ajouter quelques groupes aromatiques de faible masse moléculaire qui pourraient contribuer aux composantes F1 et F2 des pyrogrammes RE6.

En noir, sont représentés les graphènes *s.s.* qui correspondent, d'après le rang des charbons examinés, à des molécules aromatiques à 6 voir 7 cycles, soit des masses molaires proche de 300 uma. Un des problèmes majeurs de la représentation de ces graphènes a été leur périphérie. En effet, d'après les résultats de DRX (Tab. V.3) et également les données chromatographiques (Fig. VII.6), il semble que l'attaque oxydative ne porte que sur la périphérie de ces feuillets aromatiques qui peuvent comporter entre 3 et 5 cycles. Aussi, différentes zones périphériques qui se singularisent par une prédominance de noyaux aromatiques à nombre fixé, ont été définies. L'ordre, depuis l'extérieur vers l'intérieur des graphènes, a été choisi selon la dégradation préférentielle des molécules aromatiques face à l'oxydation visible sur les chromatogrammes (figure VII.6). Ceci se traduit donc de l'extérieur vers l'intérieur (Fig. VIII.1) par l'individualisation d'une zone externe comportant la prédominance de 3 noyaux aromatiques, les plus oxylabiles (en gris clair), suivit par une prédominance de molécules à 4 cycles aromatiques (gris moyen) et enfin, de molécules à 5 cycles (en gris foncé) les plus résistants et les plus proches du graphène *s.s.*. Cependant, cette représentation ne reflète certainement pas la réalité : on peut très bien admettre que tel ou tel graphène montre des molécules uniquement à 3 cycles à sa périphérie tandis que d'autres n'en montrent que 4 - elle sera néanmoins acceptée dans ce schéma.

Au total, à ce stade les charbons montrent des IH proches de 85 mgHC. g⁻¹COT, des IO RE6 modestes (<5 mgO₂.g⁻¹COT), des T_{max} cohérents avec leur réflectance, des paramètres H/C voisins de 0,6 et des O/C inférieurs à 0,05 (Tab. V.1). Leurs signaux S_2 , S_3 et S_3' (Fig. IV.16-19) reflètent également pleinement leur rang, ce qui se traduit par des valeurs d'IH et IO conformes. Les paramètres industriels de ces charbons sont également cohérents avec l'indication de rang fournie par la réflectance et le T_{max} . En micro-IRTF, ces charbons ne montrent que la présence de faibles proportions d'hydroxyles alcooliques comme groupements

oxygénés (Fig. V.18a à c). Enfin, ils présentent un rendement nul à l'extraction alcaline (Tab. V.4).

2) Stade B : début de l'oxydation.

Ce stade se doit de représenter la fin de la première étape des réactions d'oxydation qui se marquent notamment par une forte diminution de l'IH et du rapport H/C, ainsi que par un léger gain en oxygène attesté par une modeste augmentation de l'IO RE6 (Fig. VI.1; Fig. VII.1 à 4; Tab. V.1). En micro-IRTF, ce stade se caractérise également par des rapports $\text{CH}_{\text{aro}} / \text{CH}_{\text{ali}}$ relativement constants (Fig. V.20) et de très faibles valeurs des rapports $\text{C=O} / \text{CH}_{\text{ali}}$ (Fig. V.22). Par rapport au stade précédent, on note cependant une légère augmentation du rapport $\text{C-O} / \text{CH}_{\text{ali}}$ (Fig. V.23). L'augmentation de ce dernier rapport se justifie par la formation très vraisemblable de fonctions alcooliques qui signent un début de l'oxydation proprement dite. Cependant, le rendement à l'extraction alcaline demeure faible, voire nul (Tab. V.4; Fig. V.28).

Comme l'attestent globalement la chute du IH et l'augmentation du T_{max} , à la fin de ce stade, l'oxydation a entraîné une forte dégradation des composantes F1 et F2 du pyrogramme S_2 . C'est alors la composante F3, plus stable, qui devient prédominante et tend de ce fait à imposer sa propre valeur de T_{max} . L'analyse des paramètres RE6 des résidus carbonés lors de l'oxydation artificielle, qui montre que le saut de T_{max} coïncide avec le passage au second stade des réactions d'oxydation (i.e. stabilité de l'IH et forte augmentation de l'IORE6), confirme également ce résultat. D'un point de vue plus général, c'est la dégradation préférentielle des composantes les plus thermolabiles (F1 et F2) de la MO, qui permettrait d'expliquer pourquoi les charbons peu matures ne présentent pas d'augmentation de leur T_{max} lorsqu'ils sont soumis à une oxydation, sauf durant les tout derniers stades de ce processus (i.e. lorsque F1 et F2 ont disparu ou presque). En d'autres termes, ceci implique que pour une même intensité d'oxydation, l'augmentation de T_{max} interviendra d'autant plus tardivement que le charbon affecté est initialement riche en hydrogène (i.e. que ses composantes F1 et F2 sont proportionnellement importantes).

La dégradation préférentielle des composantes les plus thermolabiles des charbons s'enregistre également d'un point de vue moléculaire. Notamment, comme cela est couramment admis (Fredericks et al., 1983; Landais et al., 1984; Anderson et Johns, 1986; Landais et Rochdi, 1993), cette dégradation se signale d'abord par une élimination des groupements aliphatiques (Fig. V.19-20). Dans le détail, la rupture des chaînes aliphatiques contribuerait d'abord à en former de plus courtes et celles-ci se décomposeraient ensuite en composés légers sous l'influence du chauffage (Fig. VII.5b). Outre ce résultat somme toute assez classique, les données acquises par la déconvolution des pyrogrammes S_2 (Fig. VII. 1 à 4) ainsi que par l'analyse chromatographique des produits hydrocarbonés de pyrolyse "offline" (Fig. VII.6-7), suggèrent également une altération préférentielle de constituants moléculaires comportant 3 ou 4 noyaux aromatiques, par rapport aux entités qui en comportent davantage. Cette consommation / libération de molécules aromatiques est suggérée par l'apparente stabilité du rapport micro-IRTF ($\text{CH}_{\text{aro}} / \text{CH}_{\text{ali}}$) et la chute du rapport H/C. En effet la baisse de ce rapport atomique suggère une libération d'entités aromatiques et vraisemblablement aliphatiques ($\text{C}_n \text{H}_{2n+2}$) dont les H/C sont supérieurs à celui de l'échantillon dont ils sont issus. Les autres molécules aromatiques verront leur structure modifiée par incorporation de l'oxygène pour former des alcools aromatiques, comme le montre le détail des réactions d'oxydation emprunté à la littérature (Fig. II.7 à 9). Par ailleurs la libération d'entités aromatiques à l'extrême périphérie des graphènes pourrait être provoquée par la rupture de méthylènes de liaison, qui apparaissent comme des cibles privilégiées de l'oxydation (Painter

et al., 1980; Rhoads et al., 1983; Calemma et al., 1988; Calemma et al., 1994; Clemens et al., 1991).

Ainsi, à ce stade, l'oxydation aurait provoqué l'élimination de la quasi-totalité des groupements aliphatiques. En ce qui concerne la fraction aromatique, certaines entités périphériques ont vraisemblablement aussi été libérées (cf supra). D'autres pourront être des sites de fixation d'oxygène pour former des groupes phénoliques, voire des acides, en périphérie des graphènes.

Dans la figure VIII.1B, nous avons représenté, d'une part l'expulsion d'hydrocarbures aliphatiques et aromatiques et également les fronts d'oxydation qui s'initient à la périphérie des graphènes. En pointillé sont soulignées les zones où prédominent les fonctions alcooliques et/ou phénoliques. Avec le développement du front vers l'intérieur des graphènes, la prédominance initiale des alcools en périphérie, laisse progressivement la place à celle des acides carboxyliques (Fig. II.7 à 9). Les fonctions alcooliques qui suivent et marquent le déplacement du front d'oxydation deviennent alors prépondérantes vers l'intérieur des graphènes.

Dans notre représentation, nous avons également voulu représenter un différentiel de sensibilité des graphènes à l'oxydation selon la position qu'ils occupent dans les USB. comme cela paraît logique, les graphènes situés à la périphérie des USB sont vraisemblablement plus susceptibles d'être atteints par l'oxydation, que ceux qui se trouvent au cœur de ces entités.

3) Stade C : progression de l'oxydation

Ce stade s'inscrit dans la poursuite des réactions d'oxydation, ce qui se marque notamment par la progression de la croissance du T_{max} . Cette croissance s'exprime dans les résultats des expériences d'oxydation artificielle (Fig. VI.3), mais également dans les déconvolutions des pics S_2 (Fig. VII.1 à 4). Pourtant, durant cette étape, on note une apparente stabilité du rapport atomique H/C et une légère diminution de l'IH. En revanche, l'IO RE6 enregistre une forte augmentation (Fig. VII.1 à 4, Tab. V.1). L'attaque alcaline permet aussi d'extraire de fortes proportions de composés assimilables à des "acides humiques totaux" ou AHT (Tab. V.4, Fig. V.28). L'ensemble des rapports micro-IRTF fondés sur le ratio des groupes aromatiques sur les aliphatiques augmentent avec la diminution des paramètres IH ou H/C (Fig. V.20a-b). L'augmentation du rapport CH_{aro}/CH_{ali} , ne signifie pas nécessairement une consommation préférentielle des aliphatiques par oxydation, celle-ci étant survenue surtout pendant la première étape (perte de H/C et effondrements des IH). *A contrario*, l'évolution de ce rapport de bandes micro-IRTF pourrait signifier que des quantités minimales d'entités aliphatiques (composantes F1 et F2, Fig. VII.1 à 4), variables d'un échantillon oxydé à l'autre, sont encore présents et protégés dans la structure de ces charbons (Fig. VII.6).

La forte augmentation des rapports micro-IRTF $C=O/CH_{ali}$ (Fig. V.22) et $C-O/CH_{ali}$ (Fig. V.23) jointe à l'accroissement des IO RE6, impliquent une forte proportion de fonctions oxygénées néoformées. La genèse de ces nouvelles fonctions est aussi attestée par l'examen des différents pyrogrammes S_3 et S_3' de ces échantillons, correspondant respectivement à l'émission de CO_2 et de CO durant la pyrolyse RE6 (Fig. V.7-8). Comme nous l'avons supposé sans toutefois le démontrer, les composantes F3 et F4 principales des pics S_2 de ces échantillons (Fig. VII.1 à 4), seraient pour l'essentiel, constituées de gaz légers incondensables (Tab. VII.5, échantillon A26 d'Alès (cf. chapitre VII).

D'un point de vue moléculaire, la réduction d'intensité des composantes F1 et F2, observée dans les charbons oxydés, devrait se traduire par la quasi-absence d'émission d'entités aliphatiques durant la pyrolyse (qui sont tout de même présentes, même après le chauffage à 590°C, Fig. VII.6) et par la disparition quasi complète de molécules aromatiques

à 3 cycles (Fig. VII.7). En revanche, la poursuite de la dégradation des molécules aromatiques affecte vraisemblablement ceux qui comportent 4 voir 5 noyaux (Fig. VII.7), qui d'après notre schéma, sont plus proches du cœur des graphènes (Fig. VIII.1C). Selon cette optique, le front d'oxydation continue à avancer dans les parties qu'il avait déjà atteintes ou se développe aux dépens de graphènes encore inaltérés (i.e. ceux insérés au milieu des USB).

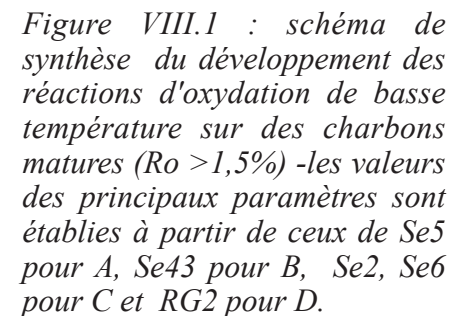
Comme l'indique la stabilité du rapport atomique H/C (cf supra) et l'absence d'une déstructuration importante des graphènes (Tab. V.3; DRX), il est exclu que l'ensemble des entités aromatiques puisse être libéré lors de cette étape. Ainsi la plupart de ces entités aromatiques, de poids moléculaires élevé, s'oxydent et devraient fournir la matière première pour la production des AHT. *A contrario*, la fraction aromatique qui n'a pas encore acquis les propriétés des AHT, tend progressivement à en devenir par fixation progressive d'oxygène. Cet état oxydé de la structure aromatique, qui est insoluble à pH basique est, par ailleurs, très bien confirmé par l'analyse des différents pyrogrammes décrits dans la figure V.29. Au total, un charbon oxydé sera constitué à la fois de graphènes peu ou pas et d'AHT néoformés dont la quantité augmente avec l'intensité et la durée de l'oxydation au dépens des feuillets aromatiques sains. C'est donc cette "transformation" des graphènes en AHT qui entraîne la disparition d'un feuillet aromatique en DRX, ce qui ne signifie pas la libération complète de ces molécules constituant le feuillet (Tab. V.3).

Enfin dans la figure VIII.1C, et comme l'illustrent les figures II.7 à 9, les réactions d'oxydation aboutissent à la libération d'H₂O mais aussi de CO₂, CO et de petites molécules (Chang et Berner, 1999), qui sont vraisemblablement des vestiges des molécules aromatiques.

4) Stade D

Peu d'échantillons analysés sont représentatifs de ce stade qui constitue la phase la plus avancée des réactions d'oxydation. De par sa forte valeur en IO RE6 (43,4 mgO₂.g⁻¹COT) et son faible IH (14,3 mgHC.g⁻¹COT), l'échantillon RG2, et lui seul, serait le plus susceptible de représenter ce stade. Selon toute vraisemblance, les paramètres et les rapports micro-IRTF, mentionné au stade précédent, suivent ici encore la même évolution. Ainsi, les H/C et IH diminuent peu ou pas tandis que les paramètres mesurant le taux d'oxydation augmentent (IO RE6 et O/C). Le rendement à l'extraction alcaline augmente également ce qui implique donc l'augmentation de la quantité d'AHT néoformés. Conformément, ceci évoque aussi une augmentation du nombre de graphènes déstructurés et oxydés. Les produits finaux des réactions d'oxydation, H₂O, CO₂, CO et quelques petites molécules, continuent à se former et à se dégager. Globalement on va vers une destruction complète de la structure du charbon, voire sa minéralisation. Malgré cela on observe encore augmentation du T_{max} ce qui dénote l'augmentation de la proportion des composantes F3 et surtout F4. D'un point de vue moléculaire, la dégradation des entités aromatiques à 4 et 5 cycles devrait se poursuivre, les groupements aliphatiques ainsi que les aromatiques, de taille plus modeste, devant désormais être absents.

Au total, et bien que le schéma de synthèse proposé ne reflète certainement la réalité que d'une manière imparfaite, il tente de rendre compte de l'ensemble des évolutions des paramètres géochimiques, structuraux et fonctionnels qui ont été examinés au cours de ce travail. C'est notamment la dégradation préférentielle des groupes aliphatiques et aromatiques qui constituent les composantes F1 et F2, qui est responsable de l'élévation de T_{max} des charbons matures lors de l'oxydation de basse température. L'importance de ces composantes pour des MO riches en hydrogène (notamment du fait d'un faible degré de maturité) explique pourquoi celles-ci n'enregistrent que très tardivement une élévation de leur T_{max} lorsqu'elles sont soumises à une oxydation.



CONCLUSIONS GENERALES

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire a été effectué sur des MO de type III, de rang varié, prélevées à l'affleurement dans différents bassins houillers d'âge Carbonifère du Massif Central français.

Deux thèmes majeurs ont été abordés dans ce travail. Le premier, conforme au thème initialement proposé, traite de la thermicité et de l'hydrothermalisme que ces charbons sont susceptibles d'avoir enregistrés. Le second volet de ce travail porte surtout sur l'origine des marques d'altération thermiques et oxydative rencontrées sur ces charbons.

1) Thermicité et Hydrothermalisme

L'ensemble des bassins étudiés présente une hyperthermicité consécutive au régime tectonique prévalant pendant la fin de l'orogénèse hercynienne. Cette hyperthermicité est hétérogène non seulement entre deux bassins mais également au sein d'un même bassin.

A Saint-Etienne, ce sont des failles ancrées dans le socle, considérées comme des vecteurs de flux de chaleur libérés par la mise en place en profondeur des plutons, qui contribuent aux variations thermiques observées.

A Graissessac, l'acquisition du degré de maturité des charbons semble dépendre étroitement de l'existence de dômes thermiques résultant d'un flux thermique résiduel génétiquement lié au cycle métamorphique de la Montagne Noire, ce qu'attestent également des travaux antérieurs (Becq-Giraudon et Gonzalez, 1986; Copard et al., 2000).

Les méthodes d'estimation directes (Disnar, 1995; Barker et Pawlewicz, 1994) ont permis de mieux préciser les PaléoTempératures Maximales d'Enfouissement, avec un minimum de marges d'erreurs. Ces PTME, bien qu'assez proches de celles déterminées par les méthodes indirectes, ont confirmé les paléoenfouissements supposés nécessaires à la maturation des charbons carbonifères, soit 1500-2000m. Enfin, les durées de houillification pour certains bassins ont été raccourcies et s'avèrent vraisemblablement plus proches de 15 Ma au lieu des 20 à 25 Ma préalablement calculés (Copard et al., 2000), les paléoflux thermiques ont également été rééstimés.

L'un des objectifs initiaux de ce mémoire portant sur la caractérisation des circulations hydrothermales par l'analyse de la MO prélevée dans ces bassins, nous avons étudié si de telles circulations (événement Au 300Ma) ont bien affecté les MO. Quelques points importants ont été soulignés :

- l'examen des charbons ne suggère aucune occurrence de minéraux ou d'éléments traces qui signeraient l'enregistrement de circulations chaudes à Au-As-Sb-W qui, par ailleurs, paraissent antérieures à la sédimentation stéphanienne (Becq-Giraudon, 1997; Becq-Giraudon et al., 1999; Bouchot et al., 1999). Cependant, il n'est pas exclu qu'une remobilisation du stock d'or primaire se soit produite pendant le Stéphanien comme le montrent les indices d'or observés dans le bassin de la Loire (Saint Priest en Jarez, à Landuzière, la Béraudière) et à

Lugeac (Copard et al., sous presse). Des enrichissements en Br, Cl voire Cr ont été observés sur certains échantillons matures de Graissessac et seraient attribuables à des circulations froides postérieures à la maturation de la MO. Les températures de ces fluides, inférieures aux PTME enregistrées par les échantillons, auraient été sans effet sur les paramètres organiques. Dans ce cas, la géochimie de ces fluides est fonction de celle des matériaux, ici à forte composante volcanique, avec lesquels ils interagissent avant d'affecter la MO.

- quelques échantillons de charbons matures, qui présentent une anomalie positive de T_{max} , accompagnée par de faibles IH sans élévation de l'IORE6, ont vraisemblablement enregistré un phénomène hyperthermique. Celui-ci peut être relié aux conditions géothermiques des bassins, à des venues hydrothermales ou à la mise en place d'intrusions magmatiques. *A contrario*, d'autres charbons matures de Saint-Etienne et de Graissessac, se caractérisent par une forte valeur de T_{max} associée à un IORE6 élevé, initialement attribués à l'action d'un processus chaud et oxydant, post houillification (Copard et al., 2000). Cependant, à l'exception du T_{max} et de l'IH, dont l'augmentation et la diminution respectives évoquent un phénomène thermique, l'ensemble des autres paramètres géochimiques et pétrographiques analysés au cours de ce travail, s'accordent avec une stricte oxydation des-dits charbons anomaux. Ainsi ces indices, qui évoquent une stricte oxydation, et cette altération qui affecte préférentiellement les charbons de rang élevé, nous ont conduit à envisager une éventuelle influence du rang de la MO sur la sensibilité du T_{max} à une oxydation de basse température.

2) Processus d'oxydation

D'abord, la structure de la MO et ses différents groupes fonctionnels, à la fois dans ces charbons anomaux et dans leur(s) référence(s) non altérée(s), ont été examinées par différentes méthodes (micro-IRTF, DRX, extraction alcaline et pyrolyse RE6) pour préciser les conditions dans lesquelles s'est effectuée l'altération considérée.

De ces analyses, il ressort que l'ensemble des charbons anomaux montrent des spectres micro-IRTF comparables. Les principaux groupes fonctionnels oxygénés néoformés sont des acides carboxyliques et/ou des carboxylates, ainsi que des alcools. La position des vibrations en micro-IRTF a également été précisée. Les acides sont responsables du dégagement de CO₂ et de CO à basse température lors de la pyrolyse RE6. En aucun cas, ce processus ne conduit à un apport d'oxygène lié, qui serait susceptible de thermostabiliser la structure du charbon, et/ou à une désorganisation du squelette carbonée (USB). *A contrario*, il ne semble affecter que la périphérie des feuillets aromatiques.

Des acides humiques néoformés, qui ont été caractérisés sur des échantillons anomaux, marquent des stades avancés d'une oxydation vraisemblablement de basse température. Dans le détail, il semble que ces composés soient essentiellement constitués de noyaux aromatiques peu substitués et, à l'instar du résidu insoluble à la soude, de fonctions oxygénées (acides et alcools). La libération de ces composés déstabilise également la fraction pyrolysable du charbon et révèle, à des températures peu élevées, une faible quantité d'hydrocarbures vraisemblablement piégés dans la structure originelle de la MO.

L'argument décisif supportant l'augmentation de T_{max} sous l'action d'une simple oxydation de basse température, a été fourni à la fois par l'analyse de deux profils d'altération supergène de charbons matures (Low Volatile Bituminous), ainsi que par des expériences d'oxydation artificielle de charbons de référence, effectuées à des températures inférieures à leur PTME.

L'examen des profils d'altération supergène a révélé une augmentation de T_{max} et de l'IORE6, accompagnée par une baisse de l'IH, qui s'accroît en se rapprochant de la surface du sol. Cette altération qui affecte les charbons sur plusieurs mètres de profondeur a très vraisemblablement débuté vers la fin de la dernière glaciation (i.e. ~10000 ans)

Expérimentalement, deux étapes successives, qui s'accordent avec les différents stades d'oxydation antérieurement distingués par Joseph et Oberlin (1983), ont été caractérisées. L'une se définit par une perte en hydrogène et un léger gain en oxygène tandis que l'autre se marque plutôt par une légère perte en hydrogène et un gain en oxygène. L'augmentation de T_{max} semble se produire lors du passage au second stade, et serait donc acquise d'autant plus rapidement que le charbon de départ est pauvre en hydrogène et donc, notamment, de rang élevé. Ceci expliquerait peut être en partie pourquoi les travaux antérieurs ne mentionnent pas d'augmentation du T_{max} sauf en cas d'altération extrême (Landais et al., 1984; Copard et al., 2000).

Ces nouveaux résultats nous ont obligé à remettre en cause la possible venue de circulations chaudes et oxydantes post-houillification, suggérées par l'élévation du T_{max} et de l'IORE6 (Copard et al., 2000). Ainsi, l'ensemble des échantillons matures analysés au cours de ce travail, et qui présentent cette anomalie, ont été affectés par des circulations de fluides froids très vraisemblablement supergènes qui seraient effectives, *a priori* pour les échantillons d'Alès, depuis une longue période (de l'ordre de 10^4 ans). La réponse du T_{max} et de l'IH face à un processus oxydant de basse température, simule remarquablement bien une altération thermique provoquée, par exemple, par la diagenèse d'enfouissement.

L'augmentation de T_{max} sous l'action d'une oxydation de basse température étant établie, les causes de cette élévation de T_{max} ont ensuite été abordées. Les méthodes mises en œuvre ont été d'une part une décomposition des pics S_2 des échantillons du profil d'Alès ainsi que d'autres échantillons, et d'autre part une pyrolyse offline couplée à une analyse moléculaire (CPG-SM) menée sur certains échantillons d'Alès.

La décomposition des pics S_2 de l'ensemble des échantillons a permis de distinguer 4 composantes (F1, F2, F3, F4), définies par une gamme de T_{max} spécifique dont les valeurs moyennes sont respectivement de 440, 490, 550, et $>600^\circ\text{C}$.

Les composantes F1 et F2, les plus thermolabiles, et qui présentent les S_2 les plus élevés, sont les cibles privilégiées de l'oxydation. Un lien direct entre cette dégradation et l'effondrement des IH, perceptibles dès le début de l'oxydation a été établi et il semble que la seconde phase de l'oxydation, concomitante du saut de T_{max} , se produit lorsque le S_2 de la composante F2 est du même ordre de grandeur que celui de la composante F3. Cette seconde étape débute avec une dégradation plus lente des composantes F3 et F4, à faibles S_2 , qui se traduit par une modeste chute des IH et un gain conséquent en oxygène.

C'est donc cette dégradation différentielle qui est principalement responsable de la stabilité du T_{max} des MO moins matures face à l'oxydation, dont nous rappelons qu'elles contiennent essentiellement la composante F1 la plus oxydable. Ce résultat s'accorde avec l'hypothèse préalablement énoncée sur le déplacement de T_{max} qui devrait être d'autant plus rapide que le rang des charbons est élevé et par conséquent d'autant moins accentué que le charbon est riche en hydrogène.

L'étude moléculaire a permis de préciser que les composantes oxydables F1 et F2 étaient principalement constituées d'une fraction aliphatique (n-alcanes, hopanes), vraisemblablement protégée au sein de la structure du charbon, ainsi que d'aromatiques comportant 3 à 4 cycles. Par ailleurs, les deux dernières composantes F3 et F4 apparaissent comme étant dues vraisemblablement à des composés légers qui proviendraient de la

déméthylation d'aromatiques plus lourds édifiant les graphènes des Unités Structurales de Base, voire à des petites molécules aromatiques.

L'étroite similitude entre les effets des processus thermiques et oxydants a été confirmée lors de l'étude de la fraction aromatique. Ces effets se marquent par une altération préférentielle des hydrocarbures aromatiques à 3 voire 4 cycles, de faible masse moléculaire (composantes F1 et F2), par rapport à ceux qui comportent plus de 4 cycles. Ces résultats impliquent donc que la première étape de l'oxydation est caractérisée par une consommation de molécules aromatiques de petite taille (et d'aliphatiques) tandis que la seconde se caractérise par une dégradation / déstructuration plus lente de molécules de masse plus importante aboutissant à une vraisemblable déstructuration des graphènes des USB.

3) Synthèse sur le processus d'oxydation

Au total, l'ensemble des résultats acquis au cours de ce travail a permis de préciser que les réactions d'oxydation se caractérisaient par deux grandes étapes successives.

- La première se marque par la dégradation de chaînes aliphatiques et de molécules aromatiques (composantes F1 et F2). Avec une même intensité d'oxydation, cette étape sera d'autant plus longue que le charbon est riche en hydrogène et donc moins mature. L'évolution des paramètres géochimiques inscrits dans cette étape se marque par un effondrement des IH et H/C sans gain notable d'oxygène et vraisemblablement sans élévation de T_{max} . Tout au plus des fonctions alcools sont néoformées et témoignent d'une initiation d'un front d'oxydation. L'augmentation de T_{max} semble intervenir dès que le S₂ de la composante F2 est équivalent à celui de la composante F3 qui lui reste inchangé tout au long de cette première phase. C'est vraisemblablement ce saut de T_{max} qui caractérise le passage à la seconde étape des réactions d'oxydation.

- La seconde phase est marquée par la stabilité des paramètres mesurant le degré d'hydrogénation de la MO (IH et H/C) ainsi que par l'augmentation progressive des paramètres IORE6, O/C et T_{max} . Le front d'oxydation qui n'avait qu'affecté la périphérie des graphènes pendant la première phase, gagne progressivement leur cœur en déstructurant les molécules aromatiques à 4 ou 5 cycles et plus tardivement, le cœur même des graphènes. Cette oxydation se traduit par une fonctionnalisation à la fois d'acides carboxyliques sur les molécules aromatiques, qui marquent des stades avancés de l'oxydation, et de fonctions alcools sur le nouveau front de l'oxydation. L'augmentation progressive du rendement à l'extraction alcaline avec l'oxydation et l'élévation du T_{max} , qui évoquent la formation d'AHT au dépens des graphènes pas ou peu altérés, confirme bien la progression de ce processus. Selon toute vraisemblance, H₂O, CO₂, CO ainsi que de petites molécules sont les seuls produits libérés lors de ce stade.

4) Conséquences

Au total, le T_{max} apparaît donc à même d'augmenter considérablement par le simple effet d'une altération supergène sans qu'il soit même nécessaire d'envisager la création de ponts éther susceptibles de thermostabiliser la structure. Cette augmentation se produira donc d'autant plus rapidement que la MO est pauvre en hydrogène et donc présente de faibles composantes F1 et F2. C'est donc la dégradation sélective de ces composantes qui explique pourquoi l'augmentation de T_{max} survient plus tardivement lors de l'oxydation de charbons moins matures qui présentent donc de fortes composantes F1 voire F2.

Ainsi, à l'échelle des paramètres RE6 (IH et T_{max}), il apparaît une nette analogie entre les effets de l'oxydation et ceux produits par une dégradation thermique, et qui se traduisent avant tout par l'élimination de groupements à la fois thermolabiles et oxydables. Ceci est notamment illustré par les données de la pyrolyse offline.

En pareil cas, le T_{max} ne peut évidemment pas être considéré comme un paramètre de rang mais plutôt comme un paramètre qui témoigne de l'intensité de l'oxydation du matériel analysé, à l'instar de l'IORE6 et du rapport atomique O/C. A contrario, la réflectance de la vitrinite reste le seul paramètre permettant d'évaluer avec une certaine confiance le rang des charbons oxydés.

Cependant les causes de la stabilité relative de cette réflectance n'ont pas été abordées. Nous pouvons supposer que celle-ci reste constante du fait que l'oxydation affecte prioritairement la périphérie des USB. En tout cas, si l'on en juge par nos résultats, la relation entre l'évolution de la réflectance et celle de la composition chimique du matériel considéré (Burnham et Sweeney, 1989), ne s'appliquerait pas dans un contexte impliquant un processus qui, comme l'oxydation, modifie sa composition chimique.

Ces résultats amènent naturellement à émettre les plus grandes des réserves sur l'analyse du degré de maturité de matières organiques prélevées à l'affleurement, notamment par l'intermédiaire de méthodes rapides de caractérisation telle que la pyrolyse Rock-Eval. Les circulations d'eau froide, d'origine supergène, pouvant circuler en sub-surface, voire plus profondément par l'intermédiaire d'accidents tectoniques, il paraît aussi nécessaire de montrer une grande prudence quant à l'étude de substrats organiques prélevés dans de tels contextes.

5) Perspectives

Au niveau structural : si le T_{max} dépend de la nature des composés hydrocarbonés libérés lors de la pyrolyse RE6, la réflectance, et notamment pour des charbons de haut rang, dépend surtout des édifices aromatiques constituant leur structure (USB), qui ne participent que très modestement au pic S_2 du RE6. La composition de ces entités structurales pourrait être approchée par des techniques telles que le spectromètre à temps de vol autorisant l'analyse de composés lourds jusqu'à 1000uma et plus. Ainsi, l'étude ultérieure de cette stabilité de la réflectance ne pourrait être envisagée que si la structure du charbon est parfaitement contrainte et éventuellement définie par un paramètre qui se corrèlerait avec la réflectance.

A l'échelle moléculaire : la pyrolyse offline couplée à une CPG-SM a révélé que des n-alcanes et des composés de la famille des hopanes étaient très bien conservés dans des charbons qui sont pourtant situés bien au-delà de la fenêtre à huile. Il s'agirait alors de semi-quantifier ces composés et notamment d'entrevoir leurs mécanismes de préservation sélective face à l'oxydation et à la dégradation thermique. Enfin, et dans le but de compléter les informations moléculaires, il s'avèrerait nécessaire d'examiner les fonctions les plus polaires (i.e les composés oxygénés) qui sont générés par l'oxydation.

Sur un tout autre plan, l'utilisation du PIXE serait à exploiter afin d'apporter des précisions sur les conditions paléoenvironnementales approchées par l'étude des éléments traces.

REFERENCES

A

- ALASTUEY A., JIMENEZ A., PLANA F., QUEROL X. & SUAREZ-RUIZ I. (2001). – Geochemistry, mineralogy and technological properties of the main Stephanian (Carboniferous) coal seams from the Puertollano Basin, Spain. *Int. J. Coal Geol.*, **45**, 247-265.
- ALBERS G., LENART L. & OELERT H. H. (1973). – Spectroscopic studies on chemically reacted (oxidized) coals. *Fuel*, **53**, 47-53.
- ALPERN B. (1967). – Quelques applications géologiques du pouvoir réflecteur des charbons. Communication présentée au colloque international "Le charbon en tant que roche et matière première", Freiberg, 2-4 octobre 1967, document intérieur CERCHAR, **1768**, 22p.
- ALPERN B. (1969). – Le pouvoir réflecteur des charbons français, applications et répercussions sur la théorie de A. Duparque. *Ann. Soc. Géol. Nord*, **LXXXIX**, 143-166.
- ALPERN B. & MAUME F. (1969). – Etude pétrographique de l'oxydation naturelle et artificielle des houilles. *Rev. Ind. Min.*, **51**, 11, 979-996.
- ALPERN B. & CHEYMOL D. (1978). - Reflectance et fluorescence des organoclastes du Toarcien du bassin de Paris en fonction de la profondeur et de la température. *Rev. Inst. Franç. du Pétr.*, **33**, 4, 515-535.
- ANDERSON K. B. & JOHNS R. B. (1986). – Oxidation studies of Australian coals – I. Aliphatic and aromatic hydrocarbon centres of oxidative attack. *Org. Geochem.*, **9**, 5, 219-224.
- ANDRE A. S. (1997). - Paléochamps de contraintes et paléochamps géothermiques, Exemple des granites tardihercyniens du Nord du Limousin. *Mém.DEA, laboratoire d'Etude des Systèmes Hydrothermaux, Univ. Henri Poincaré, Nancy 1*, 39p.

B

- BADIA D. & FUCHS Y. (1983). – Permo-Carboniferous volcanism in the Massif Central (France) and its relations to ore deposits. *Mineral Deposits of the Alps and the alpine epoch in Europe*, Springer-Verlag (Eds), 377-290.
- BARKER C. E. (1996). – Thermal modeling of petroleum generation: theory and applications. In : *Developments in Petroleum Sciences*, 45, Elsevier, Paleotemperatures, Chapitre 5, 174-223.
- BARKER C. E. & PAWLEWICZ M. J. (1994). – Calculation of vitrinite reflectance from thermal histories and peak temperatures. In *ACS Symposium Series 570, Vitrinite Reflectance as a Maturity Parameter, Applications and Limitations*. Mukhopadhyay P. K. & Dow W. G. Eds. Chapter 14, 216-229.
- BARKER C. E. & BONE Y. (1995). – The minimal response to contact metamorphism by the Devonian Buchan Caves Limestone, Buchan Rift, Victoria, Australia. *Org. Geochem.*, **22**, 1, 151-164.
- BARTENSTEIN H. & TEICHMULLER R. (1975). – Les études de l'houillification, outil de prospection des hydrocarbures paléozoïques. In *Houillification et pétrole – contributions*

- de la pétrologie des charbons à l'exploration de l'huile et du gaz naturel Symposium, traduit de *Fortschr. Gel. Rheinland Westfalen, Dtsch.*, **24**, par P. Robert, doc. BRGM, **5477**, 189-203.
- BECQ-GIRAUDON J. F. (1972). – Contribution à l'étude géologique du bassin houiller de Graissessac (Hérault). *Thèse de doctorat, Univ. Orsay, Paris-Sud*, 66p.
- BECQ-GIRAUDON J.-F. (1984). – Synthèse géologique des données acquises sur le Stéphano-Permien de Gages-Bertholène et Espalion Lassouts en 1982 et 1983. *Rapport BRGM 84 SNG 288 GEO*.
- BECQ-GIRAUDON J.-F. (1997). – Le secteur du Bulidou (Bassin d'Alès, secteur de Bessèges, Gard) : un grand cône torrentiel en provenance du Rouvergue. *BRGM public Report R39644, GeoFrance 3D*, 140, 12 p.
- BECQ-GIRAUDON J. F. & GONZALEZ G. (1986). – Maturation de la matière organique dans le bassin Stéphaniens de Graissessac (Hérault) : liaison entre structure et métamorphisme des charbons ; signification régionale. *Géol. France*, **3**, 339-346.
- BECQ-GIRAUDON J. F. & JACQUEMIN H. (1992). – La structuration du bassin limnique d'âge Carbonifère supérieur de Saint-Etienne (Loire) : nouvelles hypothèses. Principaux résultats scientifiques et techniques du BRGM 1990/1991, RS 2707, 21-22.
- BECQ-GIRAUDON J. F. & VAN DEN DRIESSE J. (1993). – Continuité de la sédimentation entre le Stéphaniens et l'Autunien dans le bassin de Graissessac-Lodève (sud du Massif Central) : implications tectoniques. *C. R. Acad. Sc.*, **317**, II, 939-945.
- BECQ-GIRAUDON J. F., MERCIER D. & JACQUEMIN H. (1995). – Faut-il rassembler le Stéphaniens supérieur et l'Autunien (Paléozoïque supérieur continental) en une seule entité lithostratigraphique. *Géol. France*, **2**, 17-24.
- BECQ-GIRAUDON J.-F., ROIG J.-Y., BOUCHOT V., & MILESI J.-P. (1999). – Internal Palatographie of the Upper Carboniferous (Stephanian) outliers of Argentat (Massif Central, France) : Metallogenic implications (GeoFr 3D). *J. Conf. Abs.*, **4** : 474-475.
- BEHAR F. & VANDENBROUCKE M. (1987). – Chemical modelling of kerogens. *Org. Geochem.*, **11**, 1, 15-24.
- BEHAR F., VANDENBROUCKE M., TANG Y., MARQUIS F. & ESPITALIE J. (1997). – Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation *Org. Geochem.*, **26**, 5/6, 321-339
- BELHANACHI A. (1999). – Evolution tectono-sédimentaire et caractérisation des niveaux de décollement dans le bassin stéphaniens de Graissessac (Sud du MASSIF Central, France). *Thèse de doctorat, Univ. Henri Poincaré, Nancy I*, 249p.
- BEND S. L. & KOSLOSKI D. M. (1993). – a petrographic examination of coal oxidation. *Int. J. Coal Geol.*, **24**, 233-243.
- BENKHEDDA Z., LANDAIS P., KISTER J., DEREPE J.-M. & MONTHIOUX M. (1992). Spectroscopy analyses of aromatic hydrocarbons extracted from naturally and artificially matured coals. *Energy and Fuel*, **6**, 2, 166-172.
- BERKOWITZ N. (1979). – An introduction to coal technology. *Energy science and engineering: resources, technology, management*, An international Series (Eds), 346p..
- BERQUER-GABOREAU C. (1986). – Pétrologie des charbons de deux bassins limniques du Massif Central français (Blanzey-Montceau et Meisseix). Exemples d'hyperthermies locales. *Thèse de doctorat, Univ. Lille*. 184p.
- BERTAUX J., BECQ-GIRAUDON J. F. & JACQUEMIN H. (1993). – Les bassins anthracifères de la région de Roanne (Loire, Massif Central), marqueurs d'une tectonique active durant le Viséen supérieur. *Géol. France*, **4**, 3-10.
- BERTRAND P. (1986). – Pétrologie organique et hydrocarbure. *Thèse de doctorat, Univ., Orléans*, 133p..

- BERTRAND P. & PRADIER B. (1993). – Optical methods applied to source rock study. In *Applied petroleum geochemistry*, Bordenave M. L, Technips (Eds), Paris, 281-310.
- BISHOP A. N. & ABBOT G. D. (1995). – Vitrinite reflectance and molecular geochemistry of Jurassic sediments : the influence of heating by Tertiary dykes (northwest Scotland). *Org. Geochem.*, **22**, 1, 165-177.
- BLAYDEN H. E., GIBSON J. & RILEY H. L. (1944). – *Proc. Conf. Ultrafine structure of coals and cokes*, B.C.U.R.A., London, 176p..
- BOGDANOFF S., DONNOT M. & ELLENBERGER F. (1984). – Notice explicative et carte géologique au 1/50 000 de la feuille de Bédarieux n°988, BRGM, Orléans, 105p.
- BONIJOLY D. & CASTAING C. (1987). – Ouverture et évolution structurale de quelques bassins houillers de directions orthogonales dans le Massif Central français. *Ann. Soc. Géol. Nord*, **CVI**, 189-200.
- BONIN B. (1995). – Pétrologie endogène. Collection Géoscience, Aubouin J. (Eds), Dunod, Paris, 336p..
- BOSTICK N. H. (1971). – Thermal maturation of clastic organic particles as an indicator of contact and burial metamorphism in sedimentary rocks. *Am. Assoc. Stratigr. Palynologists Proc.*, 2nd, Geoscience Man. 3, 83-92.
- BOSTICK N. H. & CLAYTON J. L. (1986). – Organic petrology applied to study of thermal history and organic geochemistry of igneous contact zones and ore deposits in sedimentary rocks. In : *Organic and Ore Deposits : proceedings of the Denver Region Exploration Geologists Society Symposium*, April 1985. Dean W. E. (Eds), pp. 33-55.
- BOSTICK N. H. & DAWS T. A. (1994). – Relationships between data from Rock-Eval pyrolysis and proximate, ultimate, petrographic, and physical analyses of 142 diverse U. S.coal samples. *Org. Geochem.*, **21**, 1, 35-49.
- BOUCHOT V., MILÉSI J. P., LESCUYER J. L. & LEDRU P. (1997) - Les minéralisations aurifères de la France dans leur cadre géologique autour de 300Ma. *Chron. Rech. min.*, **528**, 13-62.
- BOUCHOT V., BECQ-GIRAUDON J.-F., BAILLY L., Le GOFF E. & MILESI J.-P. (1999). - Identification of palaeoconglomerate-hosted gold-bearing pebbles in the Stephanian Argentat Basin : Geological implications (GeoFrance 3D). *J. Conf. Abs.*, **4** : 478.
- BOUROZ A. (1978). – Essai de synthèse tectonique du bassin houiller de Saint-Etienne. *Rev. Ind. Min.*, **60**, 10, 493-519.
- BRUGUIER O., BECQ – GIRAUDON J. F., BOSCH D. & LANCELOT J. R. (1998). – Late Viséan hidden basins in the internal zones of the Variscan belt : U-Pb zircon evidence from the French Massif Central. *Geology*, **26**, 7, 627-630.
- BUILLIT N. (2000). – Marqueurs organiques et stratigraphie génétique – le cas du prisme fluvio-deltaïque campanien du groupe Mesa Verde, Colorado, EU. *Thèse de doctorat, Univ., Orléans*, 257p..
- BURNHAM A. K. & SWEENEY J. J. (1989). – A chemical kinetic model of vitrinite maturation and reflectance. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 2649-2657.

C

- CALEMMA V., RAUSA R., MARGARIT R. & GIRARDI E. (1988). – IRTF study of coal oxidation at low temperature. *Fuel*, **67**, 764-770.
- CALEMMA V., IWANSKI P., RAUSA R. & GIRARDI E. (1994). – Changes in coal structure accompanying the formation of regenerated humic acids during air oxidation. *Fuel*, **73**, 5, 700-707.
- CAZETIEN R. (1982). – Le Stéphien des Corbières orientales (Aude) : stratigraphie; dynamique de formation des bassins. *Thèse de doctorat, Univ. Toulouse*, chapitre I à XI.

- CHANDRA D. (1962). – Reflectance and microstructure of weathered coals. *Fuel*, **41**, 185-193.
- CHANG S. & BERNER R. B. (1999). – Coal weathering and the geochemical carbon cycle. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 19/20, 3301-3310.
- CHARRIE-DUHAUT A., LEMOINE S., ADAM P., CONNAN J. & ALBRECHT P. (2000). – Abiotic oxidation of petroleum bitumens under natural conditions. *Org. Geochem.*, **31**, 977-1003.
- CHYI L. L. (1982). – The distribution of gold and platinum in bituminous coal. *Eco. Geol.*, **77**, 1592-1597.
- CLEMENS A. H., MATHESON T. W. & ROGERS D. E. (1991). – Low temperature oxidation studies of dried New Zealand coals. *Fuel*, **70**, 215-221.
- CODETEC & CHERCHAR (1983). – Cahiers de l'utilisation du charbon – 2. Propriétés des charbons et combustion en chaudière. Technip Eds, Paris, 100p..
- COPARD Y. (1998). – Contribution à la mise en évidence de paléocirculations des fluides dans les bassins houillers du Massif Central français, par l'analyse de la Matière Organique. *mém. DEA, Univ. Lille 1 / Orsay Paris XI*, 48p..
- COPARD Y., DISNAR J. R., BECQ-GIRAUDON J. F. & BOUSSAFIR M. (2000). – Evidence and effects of fluid circulation on organic matter in intramontane coalfields (Massif Central, France). *Int. J. Coal. Geol.*, **44**, 49-68.
- COPARD Y. & DISNAR J. R. (2001) Oxydation naturelle de matières organique sédimentaires ; données acquises sur des charbons du Massif Central français. *In* Evolution diagénétique des formations argileuses très imperméables de l'Est et du Gard. *GdR FORPRO final report*, N. Clauer (Eds), FORPRO 2001/04 Rf, Annexe 8, 10p.
- COPARD Y., BAILLY L., BECQ-GIRAUDON J. F. & DISNAR J. R. (2001). - Using organic matter to determine the chronology and conditions of hydrothermal silicification with Au/Ag anomalies in the Upper Carboniferous of the French Massif Central. *Int. J. Earth Sc.*, in press.
- COPARD Y., DISNAR J. R. & BECQ-GIRAUDON J. F. (2001). - Erroneous maturity assessment given by Rock-Eval parameters (T_{max} and IH) on highly mature wheathered coals *Int. J. Coal Geol.*, in press.
- COPARD Y., DISNAR J. R., BECQ-GIRAUDON J. F. & BOUSSAFIR M. (2001). - Can low temperature oxidation of high rank coal mimic thermal alteration ? *In: 20th Int. Meeting Org. Geochem.*, 10-14 september 2001, Nancy, France, Abstracts Volume 2, 407-408.
- COSTES M. (1899). – Nouvelles contributions à la topographie souterraine du bassin de la Loire. *In* Etude des gîtes minéraux de la France, Ministère des Travaux publics et des Topographies souterraines (Eds), Paris.
- COUREL L. & LIU X. B. (1991). – Paleogeothermal conditions in French intermontane coal basins. *Zbl. Geol. Paläont.*, **I**, H.8, 1045-1049.
- CRONAUER D. C., RUBERTO R. G., JENKINS R. G., PAINTER P. C., HOOVER D.S., STARSINIC M. E. & SHLYLER D. (1983). – Liquefaction of partially dried and oxidized coals -1- Coal drying and oxidation. *Fuel*, **62**, 10, 1124-1132.

D

- DEBRIETTE P. (1985). - Etude géologique du Bassin permo-carbonifère de la Queune (Allier). *Mém. DES, Univ. Bourgogne, Dijon*, 176 p.
- DEER W. A., HOWIE R. A. & ZUSSMAN J. (1966). – An introduction to the rock forming minerals. Longmans , Green and Co. LTD, London, 528p..
- DEROO G. (1986). – Altération superficielle de la matière organique. rapport interne de l'IFP., non publié.

- DELAMOYE P. (1993). – Cours de Matériaux II, année 1992-1993. I.U.T. Orsay-Paris XI, département de Mesures Physiques; 123p..
- DELENIN P. (1990). – Dynamique du remplissage du bassin Stéphien des Cévennes. Structuration et mise en cause des charriages. *Thèse de doctorat, Univ. Bourgogne, Dijon*, 217p..
- DESROUSSEAUX J., BLONDEL F., CLARIOND L. & GUILLAUMAT P. (1937). – Bassins houillers et lignitifères de la France - Bassins d'Outre-Mer. *Mémoire Annexe à la statistique de l'industrie minière*, Ministère des Travaux publics et du Service de la carte géologique de la France (Eds), Paris, 390p.
- DIAMOND R. (1960). - . *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **252A**, 193
- DISNAR J. R. (1981). – Etude expérimentale de la fixation de métaux par un matériau sédimentaire actuel d'origine algaire- II fixation "in vitro" de UO_2^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , ainsi que VO_3^- , MoO_4^{2-} et GeO_3^{2-} . *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 363-378.
- DISNAR J. R. (1990). – Volatile hydrocarbons in Ba-Zn-Pb ore genesis: analysis and use in mineral exploration. *J. Geochem. Explor.*, **38**, 205-224.
- DISNAR J. R. (1994). – Determination of maximum paleotemperatures of burial (MPTB) of sedimentary rocks from pyrolysis data on the associated organic matter : basic principles and practical application. *Chem. Geol.*, **118**, 289-299.
- DISNAR J. R. & TRICHET J. (1983). – Pyrolyse de complexes organo-métalliques formés entre un matériau organique actuel d'origine algaire et divers cations métalliques divalents (UO_2^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} et Co^{2+}). *Chem. Geol.*, **40**, 203-223.
- DISNAR J. R. & GAUTHIER B. (1987). – Exploration for concealed orebodies by the analysis of volatile organic compounds contained in surface rocks: Trèves Zn-Pb deposits (Gard, France). *J. Geochem. Explor.*, **30**, 179-196.
- DISNAR J. R. & SUREAU J. F. (1990). – Organic matter in ore genesis: progress and perspective. *Org. Geochem.*, **16**, 1-3, 577-599.
- DISNAR J. R., BARSONNY I., DROUET J., ESPITALIE J., FARJANEL G., MARQUIS F. & MARTINEZ L. (1995) - Géochimie organique et reconstitution de l'histoire thermique et tectono-sédimentaire de la marge ardéchoise (programme GPF ; France). *Dans : Résumés des communications de la Séance spécialisée de la S. G. F., du sédiment....au réservoir, quantification et modélisation de la diagenèse*, 6 et 7 novembre 1995, Poitiers, 57-60.
- DISNAR J. R., MARQUIS F., ESPITALIE J., BARSONNY I., DROUET S. & GIOT D. (1997). – Géochimie organique et reconstitution de l'histoire thermique et tectono – sédimentaire de la marge ardéchoise (programme GPF; France). *Bul. Soc. Géol. France*, **168**, 1, 73-81.
- DISNAR J. R., COPARD Y., BECQ-GIRAUDON J. F. & LAGGOUN-DEFARGE F. (2001). - Erroneous coal maturity assessment caused by low temperature oxidation. *In: 11th Int. Conf. Coal Sc.*, September 30 - October 5 2001, San Francisco (in press).
- DISNAR J. R., GUILLET B., KERAVIDIS D., DI-GIOVANNI C. & SEBAG D. - Soil organic matter (SOM) characterisation by Rock-Eval pyrolysis: main possibilities and limitations. Accepté pour publication dans *Org. Geochem.*.
- DJARAR L. (1998). – Evolution tectono-sédimentaire du bassin Stéphien des Cévennes : un témoin de l'extension tardi-orogénique de la chaîne varisque (Massif Central, France). *Thèse de Doctorat, Univ. Henri Poincaré, Nancy I*, 221p.
- DORLHAC M. J. & AMIOT M. (1881) - Géologie des bassins houillers de Brioude, de Brassac et de Langeac. *Et. Gîtes min. France*, Ministère Travaux Publics édit, Paris, 316p.

- DOUBINGER J., VETTER P., LANGIAUX J., GALTIER J. & BROUTIN J. (1995). – La flore fossile du bassin de houiller de Saint-Etienne. *Mém. Mus. Nat. Hist. Nat.*, Paris, **164**, 355p..
- DOW W. G. (1977). – Kerogen studies and geological interpretations. *J. Geochem. Expl.*, **7**, 79-99.
- DYER J.R. (1970). – Spectroscopie infrarouge. In : Spectroscopie d'absorption appliquée aux composés organiques, Fondements de la chimie moderne Eds, n°3, pp.26-65.

E

- ECHTLER H. & MALAVIELLE J. (1990). – Extensional tectonics, basement uplift and Stephano-Permian collapse basin in a late Variscan metamorphic core complex (Montagne Noire, Southern Massif Central). *Tectonophysics*, **177**, 125-138.
- EDON M. & GUILHAUMOU N. (1992). – Le forage de Balazuc 1 : résultats de l'étude des inclusions fluides. *Rapp. d'avancement d'étude*, non publié.
- ESPITALIE J., LAPORTE J. L., MADEC M., MARQUIS F., LEPLAT P., PAULET J. & BOUTEFEU A. (1977). – Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Rev. Inst. Franç. du Pétr.*, **XXXII**, 1, 23-42.
- ESPITALIE J., DEROO G. & MARQUIS F. (1985). – La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. *Rev. Inst. Franç. du Pétr.*, **40**(5): 563-579, **40**(6): 755-784, **41**(1): 73-89.

F

- FAURE M. (1995). – Late orogenic carboniferous extensions in the Variscan French Massif Central. *Tectonophysics*, **14**, 1, 132-153.
- FAURE M. & BECQ-GIRAUDON J. F. (1993). Sur la succession des épisodes extensifs au cours du désépaississement carbonifère du Massif Central français. *C. R. Acad. Sc., Paris*, **316**, II, 967-973.
- FAURE M., LELOIX C. & ROIG J. Y. (1997) - L'évolution polycyclique de la chaîne hercynienne. *Bull. Soc. géol. France*, **168**, 6, 695-705.
- FAURE P., LANDAIS P. & GRIFFAULT L. (1999). – Behavior of organic matter from Callovian shales during low-temperature air oxidation. *Fuel*, **78**, 1515-1525.
- FAURE P. & LANDAIS P. (2000). – Evidence for clay minerals catalytic effects during low-temperature oxidation of n-alkanes. *Fuel*, **79**, 1751-1756.
- FEYS R., RAGOT J. & VETTER P. (1971). – Deux cokes naturels : "le charbon mort" de Cruéjouls et le calciné de Decazeville. *Ann. Soc. Géol. Nord*, **XLC**, 3, 179-185.
- FEYS R. (1989) - Le système permien en Europe. In : *Synthèse géologique des bassins permien français*, *Mém. BRGM*, **128**, Orléans, 17-22.
- FORBES P., LANDAIS P., BERTRAND P., BROSSE E., ESPITALIE J. & YAHAYA M. (1988). – Chemical transformations of type-III organic matter associated with the Akouta Uranium deposit (Niger) : geological implications. *Chem. Geol.*, **71**, 267-282.
- FREDERICKS P. M., Warbrooke P. & Wilson M. A. (1983). – Chemical changes during natural oxidation of a high volatile bituminous coal. *Org. Geochem.*, **5**, 3, 89-97.
- FRERE I. (1984). – Le bassin Stéphanien des Cévennes (Gard) – Dynamique de remplissage – place du charbon. Thèse de doctorat, *Univ. Bourgogne, Dijon*, 172p..
- FULLER M. P., HAMADEH I. M., GRIFFITHS P. R. & LOWENHAUPT D. E. (1982). – Diffuse reflectance infrared spectrometry of powdered coals. *Fuel*, **61**, 529-536.
- FURMINSKI E., McPHEE J. A., VANCEA L., CIAVAGLIA L. A. & NANDI B. N. (1983). – Effect of oxidation on the chemical nature and distribution of low-temperature pyrolysis products from bituminous coal. *Fuel*, **62**, 395-400.

G

- GAMA S. (2000). – Événements métallogéniques à W-Bi (Au) à 305 Ma en Châtaigneraie du Cantal : apport d'une analyse multi-spéctrométrique (micro PIXE-PIGE et Raman) des minéraux et des fluides occlus à l'identification des sources des fluides hydrothermaux. *Thèse de doctorat, Univ. Orléans*, 228p.
- GAMA S., VOLFINGER M., RAMBOZ C. & ROUER O. - Accuracy of PIXE analyses using a funny filter. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, in press.
- GAVALAS G. R., CHEONG P. H. K. & JAIN R. (1981). – Model of coal pyrolysis. 1. Qualitative development. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **20**, 113-122.
- GAYER R. & RICKARD D. (1994). – Colloform gold in coal from southern Wales. *Geology*, **22**, 35-38.
- GELARD J. P., CASTAING C., BONIJOLY D. & GROLIER J. (1986). – Structure et dynamique de quelques bassins houillers limniques du Massif Central. *Mém. Soc. Géol. France*, N.S., **149**, 57-72.
- GENNA A, ROIG J. Y., DEBRIETTE P. J. & BOUCHOT V. (1998) - Le bassin houiller d'Argentat (Massif Central français), conséquence topographique d'un plissement de son substratum varisque. *C. R. Acad. Sci. Paris*, **327**, 279-284.
- GENTZIS T., GOODARZI F. & McFARLANE R. A. (1992). – Molecular structure of reactive coals during oxidation, carbonization and hydrogenation – an infrared photoacoustic spectroscopic and optical microscopic study. *Org. Geochem.*, **18**, 3, 249-258.
- GEORGAKOPOULOS A. (1984). – Contribution à l'analyse des sédiments récents par la pyrolyse de type Rock-Eval. *Thèse de doctorat, Univ. Orsay Paris-Sud*, 136p..
- GEORGE S. C. (1992). – Effect of igneous intrusion on the organic geochemistry of a siltstone and oil shale horizon in the Midland Valley of Scotland. *Org. Geochem.*, **18**, 5, 705-723.
- GERARD-ZAUGG L. (1994). – Effets de la maturation thermique sur les processus d'oxydation des charbons. *Thèse de doctorat, Univ. Henri Poincaré, Nancy I*, 241p..
- GETHNER J. S. (1987). – Kinetic study of the oxidation of Illinois n°6 coal at low temperatures, evidence for simultaneous reactions. *Fuel*, **66**, 1091-1096.
- GOLDSCHMIDT V. M. (1935). – Rare element in coal ashes. *Ind. Eng. Chem.*, **27**, 1100-1102.
- GOLITSYN A., COUREL L. & DEBRIETTE P. (1997) - A fault-related coalification anomaly in the Blanzay-Montceau Coal Basin (Massif Central, France). *Int. J. Coal. Geol.*, **33**, 209-228.
- GOLOUBINOFF C. (1979). – Le Permo-houiller du Nord du bassin de Saint-Affrique (Aveyron). *Thèse de doctorat, Univ. Paris Sud*.
- GOODARZI F. (1987). – Comparaison of elemental distribution in fresh and weathered samples of selected coals in the Jurassic-Cretaceous Kootenay Group, British Columbia, Canada. *Chem. Geol.*, **63**, 12-28.
- GOODARZI F. (1987). – Reflectance and petrology of a burning bituminous coal seam. *Fuel*, **66**, 1073-1078.
- GOODARZI F. & CAMERON A. R. (1990). – Organic petrology and elemental distribution in thermally altered coals from Telkwa, British Columbia. *Energy Sources*, **12**, 315-343.
- GOODARZI F. & GENTZIS T. (1990). – The lateral and vertical reflectance petrological variation of a heat – affected bituminous coal seam from southeastern British Columbia, Canada. *Int. J. Coal Geol.*, **15**, 317-339.
- GRAHAM U. M. & ROBERTSON J. D. (1995). – Micro-PIXE analysis of framboidal pyrite and associated maceral types in oil shale. *Fuel*, **74**, 4, 530-535.

- GRANGEON M. & GREBER C. (1970). – Une coulée volcanique d'âge stéphanien et ses effets dans le bassin houiller d'Ahun (Creuse, France). , *C. R du 6^{ème} congrès Int. Strat. Carbonifère, Sheffield, 1967*, 833-835.
- GRAS H. (1970). – Etude géologique détaillée du bassin houiller des Cévennes (Massif Central français). *Thèse de doctorat, Univ. Clermont-Ferrand*, 305p..
- GRUNER L. (1882). - Bassin houiller de la Loire, première partie : description générale du bassin. *In Etude des gîtes minéraux de la France*, Ministère des Travaux publics et des Topographies souterraines (Eds), Paris, 235p..
- GRUNER L. (1882). - Bassin houiller de la Loire. *In Etude des gîtes minéraux de la France*, Ministère des Travaux publics et des Topographies souterraines (Eds), Paris, planches.
- GUILIANO M., MILLE G., KISTER J. & MULLER J.-F. (1988). – Etude des spectres IRTF de charbons français déminéralisés et de leurs macéraux. *J. chim. phys.*, **85**, 10, 963-970.

H

- HACQUEBARD P. A. (1974). – A composite coalification curve of the maritime region and its values for Petroleum exploration. *Geol. Surv. Canada*, **74/1**, B, 21-28.
- HAROUNA M., DISNAR J. R., MARTINEZ L. & TRICHET J. (1993). – Discrepancies between different organic maturity indicators in a coal series affected by an abnormal thermal event (Viséan, Niger). *Chem. Geol.*, **106**, 397-413.
- HEROUX Y., MICHOUX D., DESJARDINS M. & SANGSTER D. (1989). – Pétrographie et géochimie des matières organiques des séquences plombo-zincifères d'âge Carbonifère, Bassin Salmon River, Nouvelle Ecosse, Canada. *Org. Geochem.*, **14**, 3, 253-268.
- HIRSCH P. B. (1954). – X ray scattering from coals. *Proc. Roy. Soc.*, A226, 143.
- Houillères du Bassin Centre Midi (1953). – Atlas du bassin de la Loire, cartes au 1/10000 et 1/5000 – coupes géologiques au 1/50000 – Saint-Etienne, Institut géographique National, imprimeur, Paris, 27pl..
- HUGGINS F. E. & HUFFMAN G. P. (1996). – Modes of occurrence of trace elements in coal from XAFS spectroscopy. *Int. J. Coal Geol.*, **30**, 1-4, 31-53.

I

- ICCP (1993). – International Handbook of Coal Petrology. 3^{ème} supplément à la 2nde édition, CNRS Eds, non paginé.
- IGLESIAS M. J., DE LA PUENTE G. & PIS J. J. (1998). – Compositional and structural changes during aerial oxidation of coal and their relations with technological properties. *Vibr. Spect.*, **17**, 41-52.
- INGRAM G. R. & RIMSTIDT J. D. (1984). – Natural weathering of coal. *Fuel*, **63**, 292-296.
- ITAY M., HILL C.R. & GLASSER D. (1989). – A study of the low temperature oxidation of coal. *Fuel Proc. Tec.*, **21**, 81-97.

J

- JEBRAK M. (1989). - Le thermalisme au Permien. *Dans :Synthèse géologique des bassins permien français, Mém. BRGM*, **128**, Orléans, 265-270.
- JOSEPH D. (1982). – L'oxydation des matières carbonées. *Thèse de Doctorat, Univ. Orléans*, 82p..
- JOSEPH D. & OBERLIN A. (1983). – Oxidation of carbonaceous matter – I Elemental analysis (C, H, O) and IR spectrometry. *Carbon*, **21**, 6, 559-564.

K

- KHAN M. R., USMEN R., NEWTON E. & CHISHOLM W. (1988). – E.s.r. spectroscopic study on the chemistry of coal oxidation. *Fuel*, **67**, 1668-1673.
- KISTER J., GUILIANO M., TOTINO E. & MULLER J.-F. (1986). – Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) des macéraux de charbons. *C. R. Acad. Sc. Paris*, **302**, série II, 8, 527-532.
- KISTER J., GUILIANO M., MILLE G. & DOU H. (1988). – Changes in the chemical structure of low rank coal after low temperature oxidation or demineralization by acid treatment : analysis by FT-i.r. and u.v. fluorescence. *Fuel*, **67**, 8, 1076-1082.
- KISTER J., RUAU O., LANDAIS P., ALVAREZ R., DIEZ M. A. & PIS J. J. (1993). – IRTF study of structural modifications induced by successive oxidation and artificial maturation reactions on raw and preheated coals. *Fuel Processing Technology*, **36**, 313-318.
- KOCH J. (1974). – Untersuchungen über die Zunahme der Vitrinitreflexion mit der Tiefe in einigen Sedimentbecken. *Erdöl u. Kohle*, **27**, 3, 121-124.
- KOCH A., KRZTON A., FINQUENEISEL G., HEINTZ O., WEBER J. F. & ZIMNY T. (1998). – A study of carbonaceous char oxidation in air by semi-quantitative FTIR spectroscopy. *Fuel*, **77**, 6, 563-569.
- KRUSZEWSKA K. J. & DU CANN V. M. (1996). – Detection of the incipient oxidation of coal by petrographic techniques. *Fuel*, **75**, 6, 769-774.
- KUEHN D. W., SNYDER D. W., DAVIS A. & PAINTER P. C. (1982). – Characterization of vitrinites concentrates, 1. Fourier transform infrared spectra of coal. *Fuel*, **61**, 682-694.

L

- LAFARGUE E., MARQUIS F. & PILLOT D. (1998). – Rock – Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production, and soil contamination studies. *Rev. Inst. Franç. du Pét.*, **53**, 4, 421-437.
- LANDAIS P. (1995). – Statistical determination of geochemical parameters of coal and kerogen macerals from transmission micro-infrared spectroscopy data. *Org. Geochem.*, **23**, 8, 711-720.
- LANDAIS P., MONTHIOUX M. & MEUNIER J. D. (1984). – Importance of the oxidation / maturation pair in the evolution of humic coals. *Org. Geochem.*, **7**, 3-4, 249-260.
- LANDAIS P., MICHELS R., KISTER J., DEREPE J. M. & BENKHEDDA Z. (1991). – Behavior of oxidized Type II kerogen during artifical maturation. *Energy and Fuel*, **5**, 860-866
- LANDAIS P. & ROCHDI A. (1993). – In situ examination of coal macerals oxidation by micro-FT-i. r. spectroscopy. *Fuel*, **72**, 10, 1393-1401.
- LANDAIS P., GERARD-ZAUGG L. & KISTER J. (1995). – Effect of rank on the oxidation rate of coal. *Coal Science*, 449-452.
- LAVERSANE J.(1976). – Sédimentation et minéralisation du Permien de Lodève, Hérault. *Thèse de docteur ingénieur*, Univ. Paris-Sud.
- LELOIX C. (1998) - Arguments pour une évolution polycyclique de la chaîne hercynienne, structure des Unités Dévono-dinantiennes du Nord-Est du Massif Central (Brévenne-Bourbonnais-Morvan). *Thèse de doctorat*, Univ. Orléans, 248p..
- LETOURNEUR (1953) – Le grand sillon houiller du plateau central français. *Bull. Carte Géol. France*, **LI 238**, 12-36.
- LEYTHAEUSER D. (1973). – Effects of weathering on organic matter in shales. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 113-120.

- LIGOUIS B., (1988) - La grande couche de Bourran du bassin stéphanien de Decazeville (Aveyron), Pétrologie et environnements de dépôt du charbon : genèse d'une veine puissante. *Thèse de doctorat, Univ. Orléans*, 341p..
- LLIBOUTRY L. (1982). - Isostasie, zone à moindre vitesse et flux géothermique. *In* : Tectonophysique et géodynamique, une synthèse Géologie structurale et Géophysique interne, Masson (Eds), Paris, 152-174.
- LIOTTA R., BRONS G. & ISAACS J. (1983). - Oxidative weathering of Illinois n°6 coal. *Fuel*, **62**, 781-791.
- LO H. B. & CARDOTT B. J. (1995). - Detection of natural weathering of Upper Mc Alester and Woodford shale, Oklahoma, U.S.A. *Org. Geochem.*, **22**, 1, 73-83.
- LOGAN G. A. & EGLINTON G. (1994). - Biogeochemistry of the Miocene lacustrine deposit, at Clarkia, northern Idaho, U.S.A. *Org. Geochem.*, **21**, 8/9, 857-870.
- LOWENHAUPT D. E., GRIFFITHS P. R., FULLER M. P. & HAMADEH I. M. (1982). - The characterization of coal by diffuse reflectance infrared Fourier transform spectrometry, *AIME*, **41**, 39-45.

M

- MAISTRE J. de (1963). - Description géologique du bassin houiller de la Loire *Rev. Ind. Min.*, **45**, 7/8, 541-600.
- MARCHIONI D. L. (1983). - The detection of weathering in coal by petrographic, rheologic and chemical methods. *Int.J. Coal Geol.*, **2**, 231-259.
- MARCOUX E., PELISSON P., BAUBRON J. C., LHEGU J. et TOURAY J. C., 1990 - Ages des formations filoniennes à fluorine-barytine-quartz du district de Paulhaguet (Haute-Loire, Massif central français). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **311**, (II), 829-835.
- MAREST D. (1985) - Comparaison des évolutions dynamiques des bassins houillers limniques du Limousin : mise en place de modèle de dépôts. *Thèse de doctorat, Paris*, 268p..
- MARIGNAC C. & CUNEY M. (1999). - Ore deposits of the French Massif Central: insight into the metallogenesis of the Variscan collision belt. *Mineral Deposita*, **34**, 472-504.
- MARSEILLE F., DISNAR J. R, GUILLET B. & NOACK Y. (1999). - *n*-Alkanes and free fatty acids in humus and A1 horizons of soils under beech, spruce and grass in the Massif Central (Mont-Lozère) France. *Eur. J. Soil Sci.*, **50**, 433-441.
- MARTINEZ M. & ESCOBAR M. (1995). - Effect of coal weathering on some geochemical parameters. *Org. Geochem.*, **23**, 3, 253-261.
- MASCLE A. (1998). - Subsidence et thermicité des bassins stéphano-permiens de l'Ouest du Massif Central, rapport provisoire. *rap. BRGM GF3D*, Réf. **93/98**, 16p.
- MATHEWS W. H. & BUSTIN R. M. (1984). - Changes associated with natural *in situ* weathering of a coking coal from southeastern British Columbia. *Fuel*, **63**, 548-550.
- MATTAUER M. & MATTE P. (1996). - Le bassin stéphanien de Saint-Etienne n'est pas lié à une extension tardi-hercynienne généralisée, c'est un pull apart sur décrochement dextre. 16^{ième} Réunion des Sciences de la Terre, Orléans
- MICHAUD J. G. (1980). - Gisements de plomb-zinc du Sud du Massif Central français (Cévennes, Montagne Noire) et caractéristiques géologiques de leur environnement. *Bull. Cent. Rech. Explor.-Prod. Elf-Aquitaine*, Mem., **3**, 335-380.
- MICHELS R., LANDAIS P., GERARD L. & KISTER J. (1993). - Elimination des fonctions oxygénées lors de la maturation thermique d'un charbon oxydé artificiellement. *C. R. Acad. Sc.*, Paris, **316**, II, 1375-1381.
- MOSCHOPEDIS S. E. & SPEIGHT J. G. (1975). - Oxidation of a bitumen. *Fuel*, **54**, 210-212.

- MURCHISON D. G., COOK A. C. & RAYMOND A. C. (1985). – Optical properties of organic matter in relation to thermal gradients and structural deformation. *Phil. Trans. R. Soc. Lond., A* **315**, 157-186.

N

- NDAJI F. E. & THOMAS K. M. (1995). – The effects of oxidation on the macromolecular structure of coal. *Fuel*, **74**, 6, 932-937.
- NEDELU C. (1998). – The coals in thermic contact with sulphides and gold mineralisation from Baia Spries-Maramures (NW Romania). In : *News of the international committee for coal and organic petrology*, **16**, 13-14.
- NGOS III S. (1984). – Contribution à l'étude de la partie inférieure du Stéphaniens de la région de Saint-Etienne, faciès "silicifiés" et paléovolcanisme. *Mém. DEA, Institut National de Polytechnique de Lorraine, E. N. S. de Géologie, Nancy*, 61p..
- NOEL R. (1964). – Le rang des charbons belges – A : les charbons maigres et anthraciteux. *Ann. Mines Belgique*, 5^{ième} livraison, 2-7.
- NUCCIO V. F. & JOHNSON R. C. (1988). – Surface vitrinite reflectance map of the Uinta, Piceance, and Eagle basins area, Utah and Colorado. United State Geological Survey, Map MF-2008-B, 1 planche, 1:500 000
- NUGROHO Y. S., McINTOSH A. C. & GIBBS B. M. (2000). – Low-temperature oxidation of single and blended coals. *Fuel*, **79**, 1951-1961.

O

- OGUNSOLA O. I. (1992). – Distribution of Oxygen-containing functional groups in some Nigerian coals, *Fuel*, **71**, 775-777

P

- PALMER C. A. & LYONS P. C. (1996). – Selected elements in major minerals from bituminous coal as determined by INAA : implications for removing environmentally sensitive elements from coal. *Int. J. Coal Geol.*, **30**, 1-4, 51-166.
- PAINTER P. C., SNYDER R. W., PEARSON D. E. & KWONG J. (1980). – Fourier Transform infrared study on the variation in the oxidation of a coking coal. *Fuel*, **59**, 282-286.
- PAINTER P. C., SNYDER R. W., STARSINIC M., COLEMAN M. M., DEBORAH W. K. & DAVIS A. (1981). – Concerning the application of FT-IR to the study of coal : a critical assement of band assements and the application of spectra analysis program. *Appl. Spectroscopy*, **35**, 475-485.
- PANDOLFO A. G., JOHNS R. B., NICHOLS P. D. & WHITE D. C. (1987). – Aerial oxidation of maceral islates from Australian bituminous coal. *Am. Chem. Soc.*, **31**, 1, 171-178.
- PETERS F. E. & MOLDOWAN J. M. (1993). – The biomarker guide. Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. Prentice Hall, New Jersey, 363p..
- PETSCH S. T., SMERNIK R. J., EGLINTON T. I. & OADES J. M. (2001). – A solid state ¹³C-NMR study of kerogen degradation during black shale weathering. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **65**, 2, 1867-1882.
- POLLASTRO R. M. & BARKER C. E. (1986). – Application of clay-mineral, vitrinite reflectance, and fluid-inclusion studies to the thermal and burial history of Pinedale Anticline, Green River Basin, WY. In *Roles of organic matter in sediment diagenesis; E.E.P.M. Special Publ. n°38*, Tulsa 73-84.

- POURADIER A. (2001). – Mise au point d'une méthode de séparation de la fraction neutre d'extraits organiques de sédiments lacustres récents. *Mém. Maîtrise Sciences de la Terre, Univ. Orléans*, 20p..
- PROST A. E. & BECQ-GIRAUDON J. F. (1989) - Evidence for mid-Permian compressive tectonics in Western Europe supported by a comparaison with the Alleghanian geodynamic evolution. *Tectonophysics*, **169**, 333-340.
- PRUVOST P. (1947). – Le Stéphanien du bassin houiller de la Loire. *Ann. Soc. Géol. Nord*, **LXVII**, 279-295.
- PRUVOST P. (1949). – Le terrain houiller de Saint-Etienne. *Ann. Soc. Géol. Nord*, **27**, 279-296.

R

- RAGOT J. P. (1979). – Contribution à l'étude de l'évolution des substances carbonées dans les formations géologiques. *thèse de doctorat, Univ. Toulouse (1977), doc. BRGM*, 6, 150p.
- RAMDANI A. (1996). – Les paramètres qui contrôlent la sédimentation cyclique de la "Kimmeridge Clay Formation" dans le bassin de Cleveland (Yorkshire, Grande Bretagne). Comparaison avec le Boulonnais (France). *Thèse de doctorat, Univ. Orsay Paris XI*, 225p..
- RHOADS C. A., SENFTLE J. T., COLEMAN M. M., DAVIS A. & PAINTER P. C. (1983). – Further studies of coal oxidation. *Fuel*, **62**, 1387-1392.
- ROBERT P. (1980). – The optical evolution of kerogen and geothermal histories applied to oil and gas exploration. In Kerogen, B. Durand Eds, Technips, Paris, 385-414.
- ROBERT P. (1985). – Histoire géothermique et diagenèse organique. *Bull. Centre Rech. Expl. Prod. Elf-Aquitaine*, mémoire n°8, Pau, 345p..
- ROBERT P., BERQUER C., COUREL L., KUBLER B. & ROBERT P. (1988) - Anomalie thermique précoce dans le bassin houiller stéphanien de Meisseix-Singles, Massif Central français. *Sci. Géol. Bull.*, **3-4**, 333-349.
- ROBIN P. (1975). – Caractérisation des kérogènes et de leur évolution par spectroscopie infrarouge. *Thèse de Doctorat, Univ. Catholique de Louvain*, 162p..
- ROIG J. Y., CALGANO P., BOUCHOT V., MALUSKI H., FAURE M. & l'équipe GéoFrance 3D "Cartographie et Métallogénie du Massif Central (1997) -Modélisation 3D du paléochamp hydrothermal As + Au (330-300 Ma) le long de la faille d'Argentat (Massif Central français). *Chron. Rech. min.*, **528**, 63-69.
- ROUX J. & VOLFINGER M. (1995). – Mesures précise avec un détecteur courbe. *J. Phys.* **IV**, **6**, 127-134.
- ROUXHET P. G., ROBIN P. L. & NICAISE G. (1980). – Characterization of kerogens and of their evolution by infra-red spectroscopy. In Kerogen, B. Durand Eds, Technips, Paris, 163-190.
- ROUZAUD J. N. (1984). – Relation entre la microtexture et les propriétés des matériaux carbonés – Application à la caractérisation des charbons. *Thèse de doctorat, Univ. Orléans*, 138p.

S

- SABOURAUD C., MACQUAR J. C., ROUVIER H. (1980). – Les inclusions fluides, témoins et faux témoins des conditions de dépôt. Quelques exemples pris dans les minéralisations de Pb, Zn, Ba et F au Sud du Massif Central Français. *Min. Deposita*, **15**, 211-230.
- SAXBY J. D. (1976). – The significance of organic matter in ore genesis. In *Handbook of Stratabound and Stratiform Deposits*, Wolf K. H. (Eds), Elsevier, Amsterdam, **2**, 111-133.

- SAXBY J. D., BENNETT A. J. R., CORCORAN J. F., LAMBERT D. E. & RILEY K. W. (1986). – Petroleum generation : simulation over six years of hydrocarbon formation from torbanite and brown coal in a subsiding basin. *Org. Geochem.*, **9**, 2, 69-81.
- SAXBY J. D. & STEPHENSON L. C. (1987). – Effect of an igneous intrusion on oil shale at Rundle (Australia). *Chem. Geol.*, **63**, 1-16.
- SPEARS D. A. & ZHENG Y. (1999). – Geochemistry and origin of elements in some UK coals. *Int. J. Coal Geol.*, **38**, 161-179.
- SCHNITZER M. & KAHN S. U. (1972). – Humic substances in the environment. In Books in soils and the environment, Mc Laren D. (Eds), 327p..
- STACH E. (1953). – Der Inkohlungsprung im Ruhrkarbon. *Brennst. Chemie*, **34**, 353-355.
- STARSINIC M., OTAKE Y., WALKER P. L. Jr & PAINTER P. C. (1984). – Application of FT-IR spectroscopy to the determination of COOH groups in coal. *Fuel*, **63**, 1002-1007.
- STASIUK L. D., LOCKHART G. D., NASSICHUK W. W. & CARLSON J. A. (1999). – Thermal maturity evaluation of dispersed organic matter inclusions from kimberlite pipes, Lac de Gras, Northwest Territories, Canada. *Int. J. Coal Geol.*, **40**, 1-25.
- STOPE M. C. (1935). – On the petrology of banded bituminous. *Fuel*, **14**, 4-13.
- SUN Y. Z (1998). – Influences of secondary oxidation and sulfide formation on several maturity parameters in Kupferschiefer. *Org. Geochem.*, **29**, 5-7, 1419-1429
- SUN Y. Z. & PUTTMANN W. (2000). – The role of organic matter during the enrichment in Kupferschiefer from the Sangerhausen basin, Germany. *Org. Geochem.*, **31**, 1143-1161.
- SWAINE D. J. (1990). – Trace Elements in Coal. Butterworths (Eds), London, 278p.
- SWAINE D. J. & GOODARZI F. (1995). – Environmental aspects of trace elements in coal. In : Energy & Environment, Swaine D. J. & Goodarzi F. (Eds), Kluwer, 2, 312p.

T

- TEICHMULLER M. (1958). – Métamorphisme du charbon et prospection du pétrole. *Rev. Industr. Min.*, N. S., Paris, 99-113.
- TEICHMULLER M. (1974). – Formation et transformation des matières bitumineuses dans les charbons en relation avec la genèse et l'évolution des hydrocarbures. *Fortsch. Geol. Rheinl. Westfal.*, **24**, trad. franç. *Bur. Rech. géol. min*, **5477**, 79-138.
- TEICHMULLER M. & DURAND B. (1983). – Fluorescence microscopical rank studies on liptinites and vitrinites in peak and coals, and comparison with results of the Rock-Eval pyrolysis. *Inter. J. Coal Geol.*, **2**, 197-230.
- TISSOT B. (1969). – Premières données sur les mécanismes et la cinétique de la formation du pétrole dans les sédiments. Simulation d'un schéma sur ordinateur. *Rev. Inst. Franç. Pétr.*, **XXIV**, 4, 470-501.
- TISSOT B. & ESPITALIE J. (1975). – L'évolution thermique de la matière organique des sédiments : applications d'une simulation mathématique, potentiel pétrolier des bassins sédimentaires et reconstitution de l'histoire thermique des sédiments. *Rev. Inst. Franç. Pétr.*, **XXX**, 5, 743-776.
- TISSOT B. & WELTE D. H. (1978). – Petroleum formation and occurrence, a new approach of gas exploration. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 527p..
- TRICHET J., DISNAR J. R., BONNAMY S., GAUTHIER B., NAKASHIMA S., OBERLIN A., PERRUCHOT A. & ROUZAUD J. N. (1987). – Le comportement mutuel de la matière organique et des métaux : implications géochimiques et métallogéniques. *Mém. Soc. Geol. Fr.*, **151**, 143-162.

V

- VAN KREVELEN D. W. (1981). – Coal , typology – chemistry – physics – constitution. In *Coal Science and Technology*, 2nd édition, Elsevier, **3**, 514p..

VETTER P. (1968). – Géologie et paléontologie des bassins houillers de Decazeville, de Figeac et du Déroit de Rodez. Houillères des bassins d'Aquitaine (Eds), 442p.

W

WACHOWSKA H., NANDI B. N. & MONTGOMERY D. S. (1973). – Oxidation studies of coking coal related to weathering, Part IV : the oxygen linkages influencing the dilatometric properties and the affect of the cleavage of the ether linkage. Fuel Research Centre, Divisional Report FRC 72/70-RBS, 26 p..

WANG H. (1991). – Dynamique sédimentaire, structuration et houillification dans le bassin houiller stéphanien des Cévennes. *Thèse de doctorat, Univ. Bourgogne, Dijon*, 266p..

WANG H. & COUREL L. (1993) - Houillification dans le bassin houiller stéphanien des Cévennes (France). *Zbl. Geol. Paläont.*, Teil I, **5**, 473-486.

WANG Z. (1996). – Evolution tectono-sédimentaire d'un bassin houiller sur décrochement : le bassin stéphanien de Saint-Etienne (Massif Central, France). *Thèse de doctorat, E. N. S. M., Paris*, 108p..

WARD C. R., SPEARS D. A., BOOTH C. A., STATON I. & GURBA L. W. (1999). – Mineral matter and trace elements in coals of the Gunnedah Basin, New South Wales, Australia. *Int. J. Coal Geol.*, **40**, 4, 281-308.

Z

ZIELINSKI R. A. & FINKELMAN R. B. (1997). – Radioactive elements in coal and fly ash: abundance, forms, and environmental significance. USGS fact sheet FS-163-97 report, <http://greenwood.cr.usgs.gov/energy/factshts/163-97/FS-163-97.pdf>, 5p.

Références internet

www.webmineral.net

www.scientific-solutions.ch/fr/prod/pkfit.html